

DARSTELLUNG UND ESR-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN VON VERSCHIEDENARTIG
SUBSTITUIERTEN AMIDINYL-N-OXIDEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ARMIN LOTZ

aus Schlößchen/Erzgebirge

Marburg/Lahn 1974

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

DARSTELLUNG UND ESR-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN VON VERSCHIEDENARTIG
SUBSTITUIERTEN AMIDINYL-N-OXIDEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ARMIN LOTZ

aus Schlößchen/Erzgebirge

Marburg/Lahn 1974



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 9. Dezember 1974

Tag der mündlichen Prüfung am: 18. Dezember 1974

Berichterstatter: Prof. Dr. H.G. Aurich

Mitberichterstatter: Prof. Dr. A. Berndt

Allgemeine Hinweise:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit.

In den Formelbildern wurde als Abkürzung für eine tert.-Butylgruppe das Symbol + verwendet. Das Symbol < bezeichnet eine Isopropylgruppe.

Anstelle der bisher üblichen Bezeichnung Azomethinnitroxide wurde der Name Azomethin-aminyl-N-oxide oder Amidinyl-N-oxide verwandt.

Soweit nicht anders angegeben beziehen sich die ermittelten Kopplungskonstanten auf eine benzolische Radikallösung.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

6), 7)

Inhaltsverzeichnis

Seite

A	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
B	<u>Spindichte Verteilung in N²-Aryl-</u> <u>amidinyl-N-oxiden</u>	
B 1	Darstellung der N ¹ N ² -Diaryl-amidin- N ² -oxide und N ¹ -Aryl-N ² -tert.butyl- amidin-N ² -oxide	5
B 1.1	Darstellung der Imidoylechloride	6
B 1.2	Umsetzung der Imidoylechloride mit tert.-Butylhydroxylamin	6
B 1.3	Umsetzung der Imidoylechloride mit N-Arylhydroxylaminen	7
B 1.4	Oxidation der Amidin-N-oxide	9
B 1.5	Spindichte Verteilung in offenkettigen Aminyloxiden	10
B 1.6	Analyse der ESR-Spektren der Amidinyl-N-oxide	12
B 1.7	Vergleich der Kopplungskonstanten und Aussagen über die Molekülgeometrie	16
B 1.8	Analyse der ESR-Spektren der N-Arylaminyloxide	17
B 1.9	Vergleich der Kopplungskonstanten und Aussagen über die Molekülgeometrie	22

C	<u>Spindichtevertelung in N²-Alkyl- benzamidinyln-N¹-oxiden</u>	
C 1.1	Darstellung der N ² -Alkyl-benzamidinyln-N ¹ -oxide	24
C 1.2	Umsetzung der Imidoylchloride mit Aminen und Hydroxylaminen	26
C 1.3	Analyse der ESR-Spektren	28
C 1.3.1	ESR-Spektren der N-tert.-Butylaminyln- oxide	28
C 1.3.2	ESR-Spektren der N-Arylaminyloxide	30
C 1.4	Aussagen über die Molekülgeometrie der Aminyloxide	33
D	<u>Untersuchungen über die Spindichtevertelung in offenkettigen Azomethinaminyloxiden mit sterisch wenig anspruchsvollen Resten an der Azomethingruppe</u>	36
D 1	Darstellung der Aminyloxide	36
D 2	Analyse der ESR-Spektren der Radikale	38
D 2.1	N-tert.-Butylaminyloxide	39
D 2.2	N-Arylaminyloxide	43
D 1.3.1	Vergleich der Kopplungskonstanten und Aussagen über deren Molekülgeometrie	44

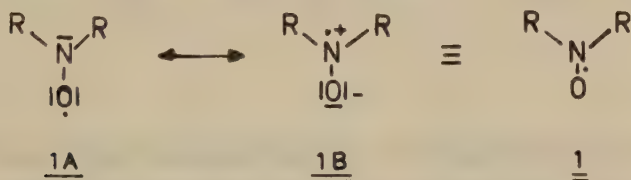
D 1.3.2	Vergleich der Kopplungskonstanten der N-tert.-Butylaminyloxide und Aussagen über deren Molekülgeometrie	45
E	<u>Einfluß von Heterosubstituenten am Azomethinkohlenstoff auf Spindichte Verteilung und Molekülgeometrie in Azomethinaminyloxiden</u>	48
E 1	Methoden zur Darstellung C-substituierter Azomethinaminyloxide	48
E 1.1	Darstellung von Hydroxyguanidinen	49
E 1.2	Analyse der ESR-Spektren der Guanidinyloxide	51
E 1.2.1	N-tert.-Butylguanidinyloxide	51
E 1.2.2	N-Arylguanidinyloxide	53
E 1.3	Darstellung von Aminyloxiden mit anderen funktionellen Gruppen am Azomethinkohlenstoff	54
E 1.3.1	Darstellung speziell substituierter Iminoester und Imidoylechloride	55
E 1.3.2	Umsetzung der Iminoester und Imidoylechloride mit Hydroxylaminen	57
E 1.4	Analyse der ESR-Spektren	59
E 1.4.1	N-tert.-Butylamidinyloxide	60
E 1.4.2	N-Arylamidinyloxide	62
E 1.5	Zusammenfassende Tabellen	64

E 1.6	Vergleich der Kopplungskonstanten der Radikale und Aussagen über ihre Geometrie	66
E 1.6.1	Elektronische Substituenteneinflüsse auf die Spindichteverteilung in cyclischen Azomethinaminyloxiden	66
E 1.6.2	Spindichteverteilung und Geometrie der N-tert.-Butylaminyloxide	69
E 1.6.3	N-Arylaminyloxide	71
F	<u>Zusammenfassung</u>	72
G	<u>Experimenteller Teil</u>	75
G 1	Vorbemerkungen	75
G 2	Ausgangsverbindungen und Hilfssubstanzen	76
G 3	Darstellung von Radikallösungen und Aufnahme der Spektren	77
G 4	Darstellungsmethoden	78
G 4.1	N-Arylcarbimidoylchloride	78
G 4.2	Umsetzung der Imidoylchloride mit N-Arylhydroxylaminen	78
G 4.3	Umsetzung der Imidoylchloride mit N-tert.-Butylhydroxylamin	81
G 4.4	Umsetzung des N-Phenyltrichlor-acetimidoylchlorides mit N-tert.-Butylhydroxylamin	81
G 4.5	Darstellung der N-Alkylbenzimidoylchloride	82
G 4.6	Umsetzung der N-Alkylbenzimidoylchloride mit Hydroxylaminen	82

	Seite
G 4.7	Umsetzung der Iminoester <u>14</u> mit N-tert.-Butylhydroxylamin
	83
G 4.8	Umsetzung der Imidoylechloride <u>15</u> mit Aminen und Hydroxylaminen
	84
G 4.9	Darstellung der Chlorformamidine
	84
G 4.10	Darstellung der Hydroxyguanidine
	85
G 4.11	N ² -Phenyl- -phenoxy-N ¹ -phenyl-amidin-N ¹ -oxid
	85
G 4.12	Umsetzung von N-Phenylacetformimidoylchlorid mit Hydroxylaminen
	86
G 4.13	Umsetzung von N-Phenyl-cyanformimidoylchlorid mit N-tert.-Butylhydroxylamin
	86
H	<u>Literaturverzeichnis</u>
	88

A Einleitung und Problemstellung

Organische Amidinyloxidradikale zeigen in Lösung eine relativ große Stabilität; in einigen Fällen sind sie in Substanz isolierbar. Der Grund für diese Beständigkeit liegt zum einen in der Tatsache, daß das ungepaarte Elektron innerhalb der Aminyloxidgruppe wirksam delokalisiert werden kann.



Darüber hinaus haben auch Mesomeriestabilisierung durch aromatische Reste und Abschirmung des radikalischen Zentrums durch sterisch anspruchsvolle Gruppen Einfluß auf die Beständigkeit der Radikale.

Führt man mesomeriefähige Gruppen in Nachbarschaft zur Aminyloxidgruppe ein, so wird das ungepaarte Elektron in diese Nachbargruppen delokalisiert.^{1-)}

Die Spindichteverteilung in den besonders von H.G.

Aurich untersuchten Azomethin- aminyl-N-oxiden des Typs 2 ist stark abhängig von den Substituenten R² und R³, was anhand der Kopplungskonstanten der Radikale 3a-d deutlich wird.

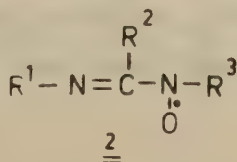


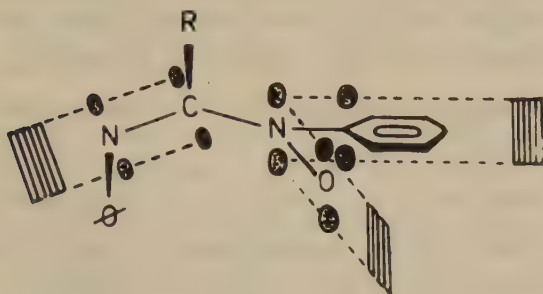
Tabelle 1: Kopplungskonstanten des Aminyloxid- und Azomethinstickstoffs einiger Benzamidinyloxid- und Formamidinyloxid-N-oxide

	R^3	R^2	a_{NO}^N	$a_{Azom.}^N$
<u>3a</u>	$C(CH_3)_3$	H	8,25	3,44
<u>3b</u>	C_6H_5	H	7,35	2,95
<u>3c</u>	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	8,92	3,68
<u>3d</u>	C_6H_5	C_6H_5	9,8	0,87

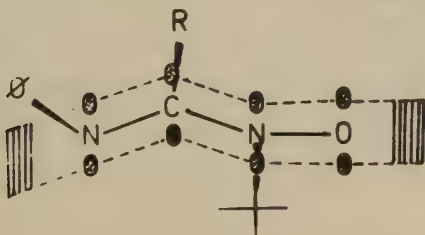
Wie die Unterschiede in den Kopplungskonstanten zeigen, ist beim Übergang von 3b nach 3d die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethin- gruppe stark verringert, da der Wert $a_{Azom.}^N$ stark abnimmt.

Radikal 3b sollte -wie man auch am Modell zeigen kann- annähernd planar gebaut sein. Ersetzt man das Wasserstoffatom am Azomethinkohlenstoff durch einen Phenyl- ring, so ist eine ebene Geometrie nicht mehr möglich. Die sterische Hinderung wird durch eine Verdrillung der Arylaminyloxid-Gruppierung gegenüber der Azomethin- gruppe ausgeglichen. Bei diesem Radikaltyp -im folgen- den mit Typ A bezeichnet- überlappt das $2p_z$ -Orbital des Aminyloxidstickstoffs, in dem das ungepaarte Elek- tron seine größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat,

maximal mit dem $2p_z$ -Orbital des benachbarten Arylkohlenstoffs, was eine ebene Anordnung dieses Molekülteils bedingt.



Ein anderes Verhalten zeigen die Radikale 3a und 3c. Bei diesen im folgenden mit Typ B bezeichneten Azomethin-tert.-butylaminyloxiden wird die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethin-Gruppe beim Übergang von 3a nach 3c nur unwesentlich verändert, wie ein Vergleich der Kopplungskonstanten zeigt. Das läßt den Schluß zu, daß in beiden Fällen Azomethin- und Aminyloxidgruppe annähernd in einer Ebene liegen. Das Molekül weicht dem größeren sterischen Druck in 3c durch eine Verdrillung des Arylrestes am Azomethinstickstoff aus.



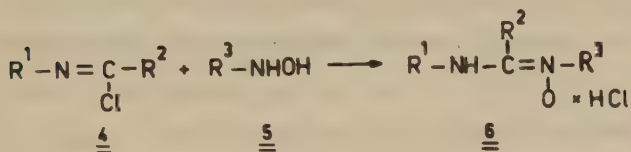
Ziel der vorliegenden Arbeit sollte sein, Modellverbindungen zu synthetisieren, um

- durch sukzessive Vergrößerung des Restes R^2 am Azomethinkohlenstoff dessen sterischen Einfluß auf die Spindichte Verteilung in Radikalen der Typen A und B zu untersuchen und daraus Rückschlüsse auf die Geometrie der Radikale zu ziehen.
- durch Variation des Restes R^1 am Azomethinstickstoff bei vorgegebenen R^2 und R^3 festzustellen, ob auch die sterische Wechselwirkung zwischen R^1 und R^2 Einfluß auf die Spindichte Verteilung hat.
- durch Einführung von Heterosubstituenten deren elektronischen Einfluß zu untersuchen.

B Spindichte Verteilung in N²-Aryl-amidinyl-N-oxiden

B 1 Darstellung der N¹N²-Diaryl-amidin-N²-oxide und N¹-Aryl-N²-tert.-butyl-amidin-N²-oxide

Zur Darstellung der Amidin-N-oxide geht man von Carbonsäureaniliden aus, die mit Hilfe eines Chlorierungsmittels in die N-Arylcarbonsäure-imidoylechloride 4 umgewandelt werden. Diese liefern dann mit Hydroxylaminen 5 die Produkte 6.



Substituentenschlüssel für R¹, R² und R³:

	R ¹		R ²
α	C ₆ H ₅	a	CH ₃
β	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ C ₆ H ₃	b	C ₂ H ₅
		c	i-C ₃ H ₇
		d	CCl ₃
		e	t-C ₄ H ₉
	R ³		
A	t-C ₄ H ₉		
B	C ₆ H ₅		
C	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -4		
D	C ₆ H ₃ -[C(CH ₃) ₃] ₂ -3,5		

B 1.1 Darstellung der Imidoylechloride 4

Zur Darstellung von 4 aus Carbonsäureaniliden kann man prinzipiell alle gängigen Chlorierungsmittel wie Phosphor-V-chlorid , Thionylchlorid oder Phosgen verwenden. Die beiden erstgenannten Reagenzien liefern jedoch nur geringe Ausbeuten, darüber hinaus bilden sich in beträchtlichem Maße Nebenprodukte, die ein Aufarbeiten des Reaktionsgemisches erschweren. Deshalb wurde nach bekanntem Verfahren mit Phosgen in alkalischem Medium ¹⁾ chloriert. Die gebildeten Imidoylechloride, besonders die Verbindungen 4βa und 4βb, erwiesen sich als äußerst instabil, sodaß auf ihre Isolierung verzichtet werden mußte. Lediglich 4αa konnte rein erhalten und NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch nachgewiesen werden.

B 1.2 Umsetzung der Imidoylechloride 4 mit tert.-Butylhydroxylamin 5A

Die Umsetzung der Lösungen der Imidoylechloride 4 mit 5A wurde in Benzol bei Raumtemperatur unter Zusatz von Triäthylamin als Hilfsbase durchgeführt. Die freien Amidin-N-oxide konnten jedoch nicht in kristalliner Form erhalten werden; die öligen Rückstände wurden deshalb in Äther gelöst und trockenes

Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dabei wurden die Hydrochloride 6aA, welches 2 Mol HCl enthielt, und 6bA mit einem HCl-Gehalt von 1-2 Mol erhalten. Die Massenspektren beider Verbindungen zeigen den Molekülpeak und den M-16-Peak der freien Amidin-N-oxide.

Die Reaktionsfähigkeit der Imidoylechloride nimmt mit wachsender Raumbeanspruchung des Substituenten R^2 stark ab. So wurde die Umsetzung von 4a mit 5A unter Eiskühlung, die der analogen Äthylverbindung bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Isopropylverbindung 4c erforderte mehrstündiges Erhitzen am Rückfluß, und 4e reagierte infolge zu starker sterischer Hinderung überhaupt nicht mit 5A.

B 1.3 Umsetzung der Imidoylechloride 4 mit N-Arylhydroxylaminen

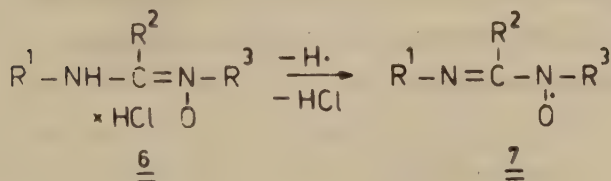
Die Reaktion zwischen den Imidoylechloriden 4 und den Hydroxylaminen 5B-D wurde bei Raumtemperatur in trockenem Benzol durchgeführt. Nach dem Stehenlassen im Kühlschrank scheiden sich meist nach einigen Stunden die Hydrochloride der Amidin-N-oxide in kristalliner Form ab. Es sind zumeist leichtzersetzliche Substanzen, die 1 oder 2 Mol HCl enthalten.

Tabelle 2: Übersicht über die dargestellten Amidin-N-oxide 6

	R ¹	R ²	R ³
<u>6aaA</u>	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃
<u>6aaB</u>	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ -C ₆ H ₃	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
<u>6aaC</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
<u>6aaD</u>	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
<u>6aaE</u>	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
<u>6aaF</u>	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -4
<u>6aaG</u>	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	C ₆ H ₃ -[C(CH ₃) ₃ C] ₂ -3,5
<u>6aaH</u>	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -4
<u>6aaI</u>	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
<u>6aaJ</u>	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ -C ₆ H ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -4
<u>6aaK</u>	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₃ -[C(CH ₃) ₃ C] ₂ -3,5
<u>6aaL</u>	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₃ -[C(CH ₃) ₃ C] ₂ -3,5

B 1.4 Oxidation der Amidin-N-oxide 6 zu Aminyl-oxidradikalen 7

Die Oxidation der Hydrochloride der Amidin-N-oxide zu den Aminyloxiden 7 wurde in benzolischer Lösung mit alkalischer Hexacyanoferrat-III-Lösung durchgeführt.



Die erhaltenen Radikale 7 sind recht unterschiedlich stabil. In einigen Fällen konnten unveränderte ESR-Spektren nur noch ca. 1 Stunde nach Bereiten der Radikallösung erhalten werden, in anderen Fällen war das Radikal über Wochen stabil. Beim Versuch der Isolierung der Radikale trat jedoch in jedem Fall Zersetzung ein.

Allgemein nimmt innerhalb einer Reihe die Stabilität mit dem Ersatz der Phenylwasserstoffe durch tert.-Butylgruppen zu; so ist z.B. 7aB nur wenige Stunden in Lösung haltbar, 7aD hingegen über Wochen. Die N-tert. Butylaminyloxide 7A sind wiederum stabiler als die entsprechenden N-Arylaminyloxide 7B=D.

B 1.5 Spindichteverteilung in offenkettigen Aminyloxiden

Die Wechselwirkung zwischen einem ungepaarten Elektron mit den Atomkernen ist Grund für die Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren.

Die Kopplungskonstante a_N eines Stickstoffatoms ist in erster Näherung der Spindichte an diesem Atom proportional.

$$a_N^N \approx Q_N^N \cdot \beta_N$$

Darüber hinaus beeinflussen jedoch auch die Spindichten an den Nachbaratomen den Wert für die Stickstoffkopplungskonstante. Exakt muß daher für a_N gelten:

$$a_N = Q_N^N \cdot \beta_N + \sum Q_{YiN}^N \cdot \beta_{Yi}$$

Q_N^N = Wechselwirkungskonstante des Stickstoffs

Q_{YiN}^N = Spinpolarisierung der Bindung des Stickstoffs mit einem Nachbaratom

Für die Kopplungskonstante eines Stickstoffkerns einer Aminyloxidgruppe ergibt sich in Analogie dazu die folgende Beziehung:

$$Q_{NO}^N = Q_N^N \cdot \varrho_N + Q_{ON}^N \cdot \varrho_O + Q_{CN}^N \cdot \varrho_C$$

Für aliphatische Aminyloxide fand B.M. Hoffmann ⁹⁾ die Werte $Q_N^N = 24,2 \pm 1,1$ Gauß und $Q_{ON}^N = 3,6 \pm 0,4$ Gauß. Mit diesen Parametern ergeben sich annähernd gleiche Spindichten ϱ_N und ϱ_O .³⁵⁾

Vereinfachen kann man die obige Gleichung, indem man die relativ geringen Spindichten an den α -Kohlenstoffatomen vernachlässigt, und weiterhin das Produkt $Q_{ON}^N \cdot \varrho_O$ unberücksichtigt läßt, was etwa einen Fehler von 10-20% beinhaltet.

Mit Hilfe dieser vereinfachten Gleichung (S. 10 oben) lassen sich nun vergleichende halbquantitative Aussagen bezüglich der Spindichteverteilung in den untersuchten Radikalen treffen, da ja die Kopplungskonstanten experimentell ermittelt werden.

Will man eine Gruppe von Radikalen miteinander vergleichen, so sind die folgenden Voraussetzungen notwendig:

- 1) Der Wert Q_N^N hat für miteinander vergleichbare Radikale den gleichen Wert.
- 2) Es tritt keine Änderung in der Hybridisierung des Stickstoffatoms ein.

Weitere Aussagen über die Spindichte Verteilung lassen sich mit Hilfe der Mc-Connell-Beziehung ⁽¹⁾ treffen, wonach in aromatischen Systemen die Kopplungskonstante eines Protons der Spindichte am betreffenden Kohlenstoffatom proportional ist.

$$a_H = Q_{CH}^H \cdot \rho_C$$

B 1.6 Analyse der ESR-Spektren der Aminyloxide 7A

Aus dem ESR-Spektrum des Radikals 7aA lassen sich direkt lediglich die Kopplungskonstanten a_{NO}^N für den Aminyloxidstickstoff und $a_{Azom.}^N$ für den Azomethinstickstoff entnehmen. Mit Hilfe eines Computerprogrammes wurde ein theoretisches Spektrum berechnet, welches mit dem experimentell gefundenen identisch ist.

Die Kopplungskonstante $a_H = 1,45$ Gauß für drei Protonen wurde der Methylgruppe zugeordnet, die kleinere Protonenkopplung den Phenylprotonen.

Erstaunlich ist die Tatsache, daß in 7αaA alle fünf Phenylprotonen äquivalent koppeln, da gewöhnlich der Wert der Kopplungskonstanten für o- und p-Protonen annähernd doppelt bis dreimal so groß ist wie der für m-Protonen. Als Grund für dieses unterschiedliche Verhalten muß eine Verdrillung des Arylrestes angenommen werden. In einem solchen Fall werden die Werte für o- und p-Protonen infolge verminderter π -Delokalisierung verringert, während die m-Protonen annähernd gleiche Kopplungskonstanten wie im unverdrillten Fall zeigen, da mit wachsender Verdrillung die σ -Delokalisierung zunimmt.^{12,13)}

Tabelle 3: Kopplungskonstanten der Radikale 7A
(Substituentenschlüssel s.S. 5)

	a_{NO}^N	$a_{Azom.}^N$	$a_H^{R^2}$	$a_H^{R^1}$
<u>7αaA</u>	9,05	3,40	1,45(3)	0,4(5)
<u>7βaA</u>	9,10	3,40	1,45(3)	0,43(2); 0,48(1)
<u>7αbA</u>	9,15	3,40	0,80(2)	0,35(5)
<u>7βbA</u>	9,25	3,45	0,75(2)	0,30(2); 0,40(1)
<u>7αcA</u>	9,2	3,45		
<u>7αdA</u>	13,1	1,7		

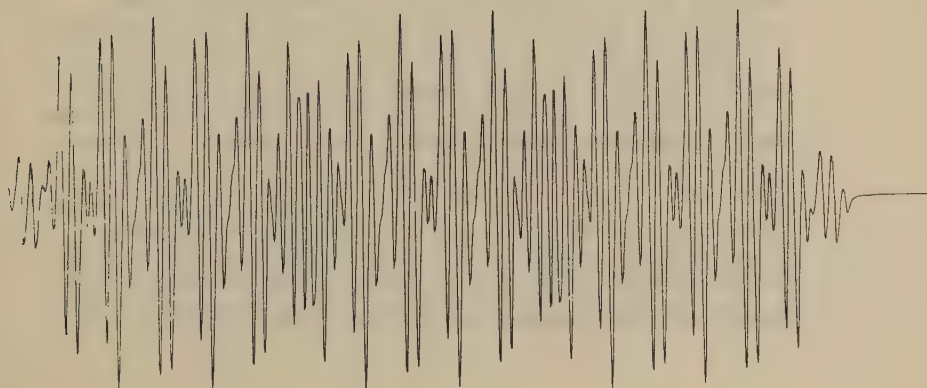
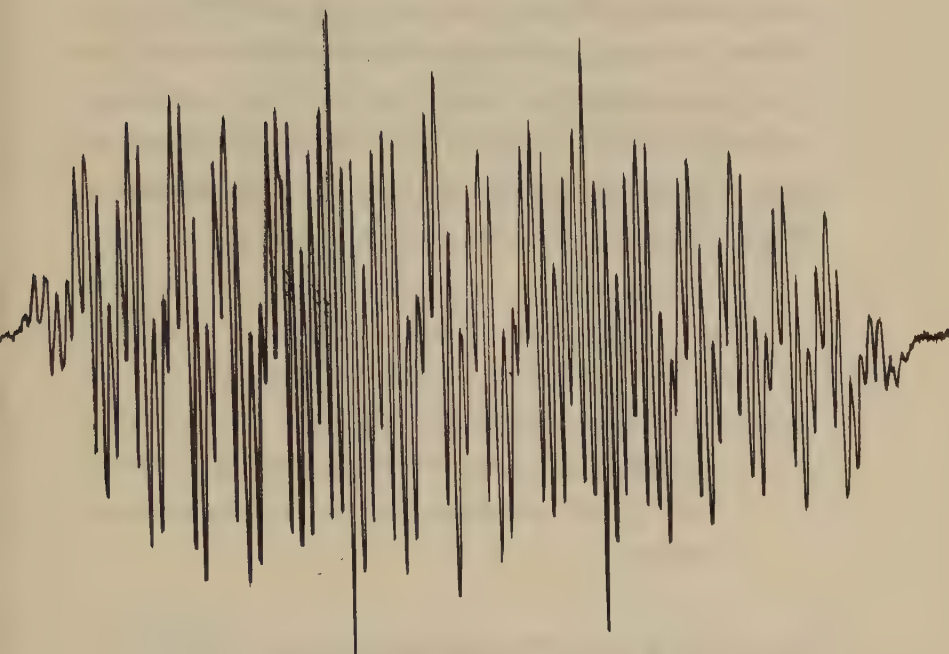
Die Analyse des Spektrums von 7αaA wird bestätigt,

wenn man beide m-Positionen des Phenylringes durch tert.-Butylgruppen substituiert. Durch den Wegfall der m-Protonenkopplung wird das ESR-Spektrum vereinfacht, und man kann für $\underline{7\beta_{aa}}$ annähernd gleiche Kopplungskonstanten wie für $\underline{7\alpha_{aa}}$ entnehmen, was beweist, daß durch die Substitution die Spindichteverteilung im Molekül nur unwesentlich verändert wird. Die in $\underline{7\alpha_{aa}}$ äquivalent koppelnden o- und p-Protonen zeigen jetzt jedoch ein unterschiedliches Verhalten, was wohl auf den induktiven Effekt der eingeführten tert.-Butylgruppen zurückzuführen ist.

In analoger Weise wurde bei der Interpretation des sehr linienreichen und komplexen ESR-Spektrums von $\underline{7\alpha_{ba}}$ vorgegangen. Substitution beider m-Positionen des Phenylringes durch tert.-Butylgruppen führt zu dem leichter interpretierbaren Spektrum des Radikals $\underline{7\beta_{ba}}$ mit annähernd gleichen Kopplungskonstanten. Wie im Fall der analogen Methylverbindung findet man unterschiedliche Werte für o- und p-Protonen.

Führt man am zentralen Kohlenstoffatom eine Isopropylgruppe ein, so erhält man Radikal $\underline{7\alpha_{ca}}$, dessen ESR-Spektrum aus nur neun relativ breiten Linien von etwa einem Gauß Breite besteht. Da in keinem Lösungsmittel eine Feinaufspaltung beobachtet werden konnte, ließen sich keine Aussagen bezüglich der Größe der Protonenkopplungen treffen.

Abb. 1: ESR-Spektrum des Radikals 7 α AA, darunter
die theoretische Rekonstruktion



Das Radikal 7~~a~~eA mit zwei tert.-Butylgruppen konnte nicht erhalten werden, da infolge zu starker sterischer Hinderung im N-Phenylpivalimidoylchlorid keine Reaktion mit tert.-Butylhydroxylamin mehr möglich war. Mit dem sterisch ähnlichen N-Phenyl-trichloracetimidoylchlorid wurde eine in geringem Maße ablaufende Reaktion erzielt, sodaß das sterisch ähnlich anspruchsvolle Radikal 7~~a~~dA erhalten werden konnte. Auch hier besteht das ESR-Spektrum aus nur neun Linien.

B 1.7 Vergleich der Kopplungskonstanten der Radikale 7A und Aussagen über die Molekülgeometrie

Wie der Vergleich der Kopplungskonstanten der Radikale 7A zeigt, ändern sich die Werte für beide Stickstoffkopplungen von 7~~a~~=~~c~~ nur unwesentlich, während für den Trichlormethylsubstituenten stark abweichende Werte gefunden werden. Das läßt den Schluß zu, daß in 7~~a~~=~~c~~ sowohl Aminyloxid- als auch Azomethingruppierung in einer Ebene liegen (Radikaltyp B). Beim Übergang von der Methyl- zur Isopropylgruppe wird infolge der größeren sterischen Beanspruchung durch R^2 in immer stärkerem Maße der Phenylring am Azomethinstickstoff verdrillt, wie

aus der Abnahme der Protonenkopplungen hervorgeht. Die stark unterschiedlichen Werte für die tri-chlorsubstituierte Verbindung 7d lassen den Schluß zu, daß in diesem Fall die Geometrie der Radikale des Typs B nicht mehr verwirklicht ist. Entweder wird die gesamte Aminyloxidgruppe gegenüber der Azomethingruppe verdrillt, wie das in den Radikalen des Typs A der Fall ist, oder es wird lediglich der Aminyloxidsauerstoff aus der Molekülebene herausgedrückt. Auf die zweite Möglichkeit deutet eher der deutlich verringerte aber doch relativ große Wert für $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$. Durch die Umhybridisierung von einer ebenen Struktur mit reinem sp^2 -Charakter der Aminyloxidgruppe zu einer mehr pyramidalen Struktur steigt a_{NO}^{N} an, da der s-Anteil für das ursprüngliche p_z -Orbital erhöht wird.

B 1.8 Analyse der ESR-Spektren der Aminyloxide 7B=D

Die ESR-Spektren der N-Arylaminyloxide sind erwartungsgemäß viel komplizierter als die der analogen

N-tert.-Butylradikale 7A. In den meisten Fällen war eine geeignete Substitution nötig, um die Spektren zu analysieren und die Kopplungskonstanten eindeutig zuordnen zu können.

Aus dem ESR-Spektrum des Radikals 7aB, welches aus etwa einhundert äquidistanten Linien besteht, kann

wegen dessen komplexer Natur nicht einmal der Wert a_{NO}^{N} abgelesen werden. Die Substitution des Phenylringes am Azomethinstickstoff in m-Position durch tert.-Butylgruppen und gleiche Verfahrungsweise am anderen Arylrest führten zu einer solchen Vereinfachung, daß die Kopplungskonstanten eindeutig zugeordnet werden konnten.

Tabelle 4: Kopplungskonstanten der N-Arylaminyloxide 7B-D

	a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	$a_{\text{H}}^{\text{R}^1}$	$a_{\text{H}}^{\text{R}^2}$	$a_{\text{H}}^{\text{R}^3}$
<u>7aB</u>	7,9	2,95	0,35(5)	1,4(3)	1,6(3);0,75(2)
<u>7bB</u>	7,92	2,93	0,4(3)	1,35(3)	1,5(3);0,75(2)
<u>7bC</u>	7,95	2,9	0,4(3)	1,35(3)	1,5(2);0,75(2)
<u>7bD</u>	8,1	3,02	0,45(3)	1,35(3)	1,52(3)
<u>7bC</u>	8,2	2,95	0,35(3)	1,5(2)	1,8(3);0,7(2)
<u>7cC</u>	10,05	1,2	-	-	2,2(2);0,9(2)
<u>7cD</u>	10,2	1,3	-	-	2,4(3)

(Substituentenschlüssel s.S. 5)

Auf dieser Basis wurde dann auch eine Analyse der ESR-Spektren von 7bB und 7bC möglich. Dabei stellte sich heraus, daß durch die Substitution keine wesentliche Änderung in der Spindichtevertellung eintritt, da die experimentell ermittelten Kopplungskonstanten

nur geringfügig differierten.

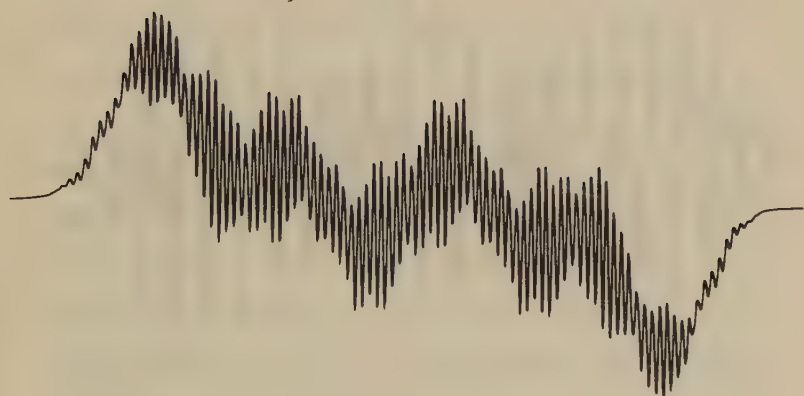
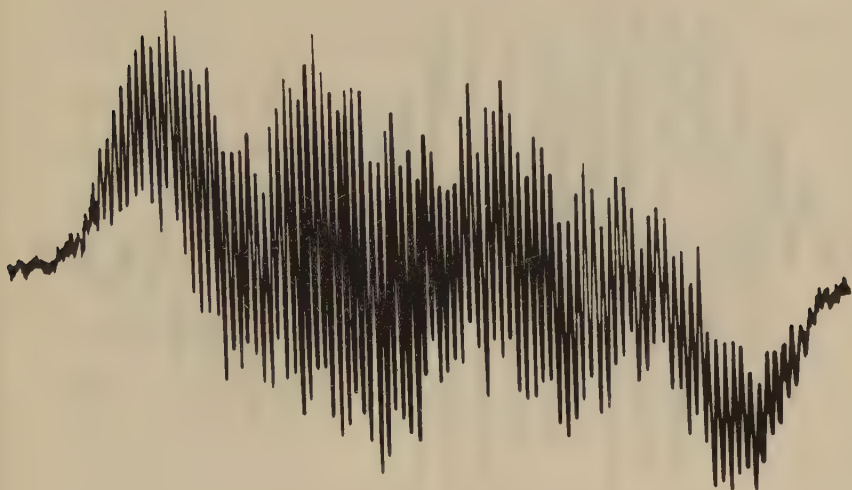


Abb. 2: ESR-Spektrum des Radikals 7LaB, darunter
die theoretische Rekonstruktion

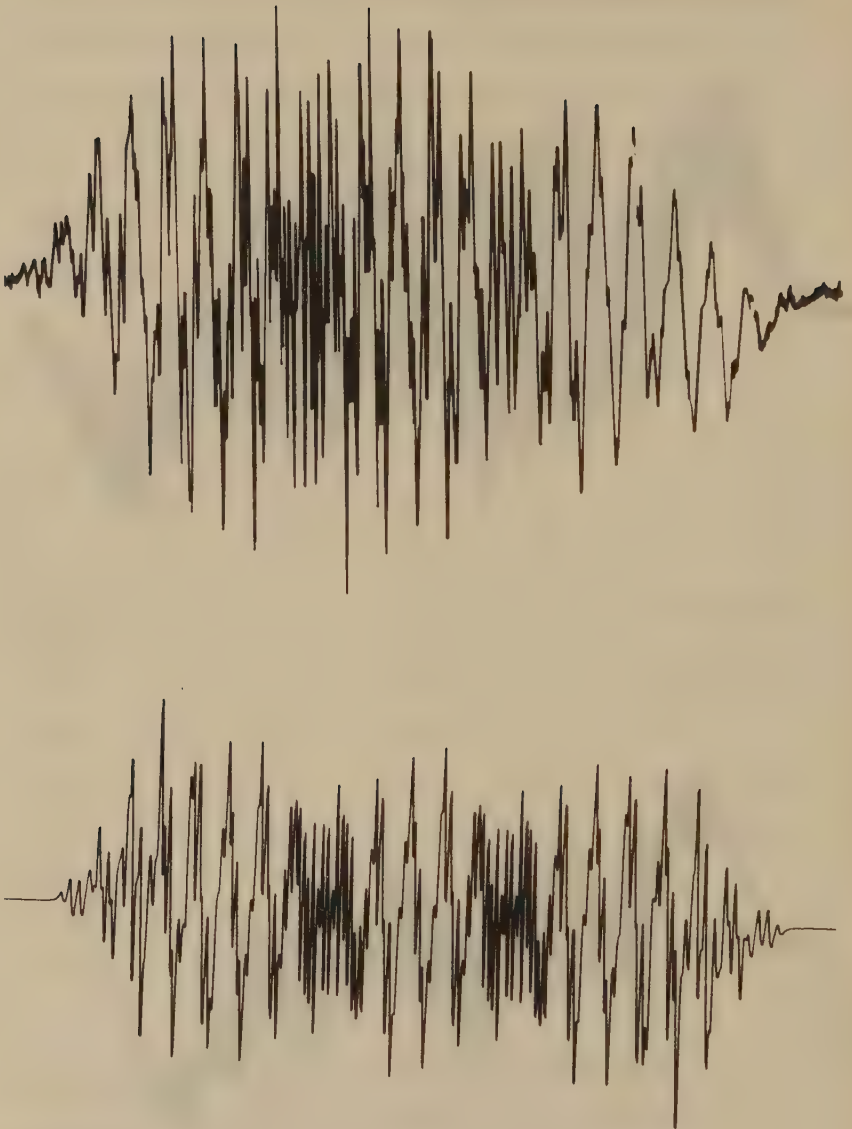


Abb. 3: ESR-Spektrum des Radikals 76ad, darunter
die theoretische Rekonstruktion

Da alle Protonen in R^1 die gleiche Kopplungskonstante haben, muß für das Radikal $\underline{7\alpha aB}$ auf eine Verdrillung des Phenylringes am Azomethinstickstoff gegen die Molekülebene geschlossen werden. Damit zeigt dieses Radikal das gleiche Verhalten wie die entsprechende tert.-Butylverbindung $\underline{7\alpha aA}$.

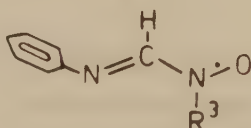
Aufgrund der bei Aminyloxiden häufig auftretenden Linienverbreiterung auf der Hochfeldseite des ESR-Spektrums (Anisotropieeffekt) beobachtet man besonders bei linienreichen Spektren auch eine schlechtere Auflösung und eine scheinbare Intensitätsabnahme der Signale.

Beim Übergang von $\underline{7a}$ zu $\underline{7b}$ (Ersatz der Methyl- durch eine Äthylgruppe am Azomethinkohlenstoff) stellt man eine deutliche Linienverbreiterung fest, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß infolge sterischer Wechselwirkung zwischen Äthylgruppe und Phenylring die Rotation beeinträchtigt wird. Aus diesem Grund wurde lediglich in Cyclohexan eine so gute Feinaufspaltung erreicht, daß eine vollständige Interpretation des Spektrums möglich war.

In den ESR-Spektren der Radikale $\underline{7\alpha cC}$ und $\underline{7\alpha cD}$ tragen lediglich beide Stickstoffkerne sowie die Protonen des Arylrestes am Aminyloxidstickstoff zur Aufspaltung bei. Man stellt in beiden Fällen eine relativ große Linienbreite von ca. einem Gauß fest.

B 1.9 Vergleich der Kopplungskonstanten der Radi- kale 7B-D und Aussagen über die Molekül- geometrie

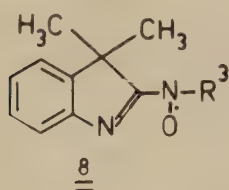
Für N-Alkyl- und N-Arylamidinyloxide mit $R^2=H$ findet man eine relativ große Spindichte am Azomethinstickstoff, was auf eine nahezu ebene Anordnung von Aminyloxid- und Azomethingruppe hindeutet. Dabei wird eine Konformation eingenommen, in der das Stickstoffatom der Azomethingruppe und der Sauerstoff anti-ständig angeordnet sind (E-Konformation).⁵⁾



Auch für die methyl- und äthylsubstituierten Verbindungen 7a und 7b scheint diese Aussage zutreffend. Die erhöhten sterischen Anforderungen von R^2 werden durch eine Verdrillung von R^1 ausgeglichen, wobei im Fall der Äthylverbindung stärkere Wechselwirkungen zwischen den Substituenten feststellbar sind. Beim Übergang zur Isopropylverbindung ist eine planare Anordnung des gesamten Moleküls nicht mehr möglich; als Folge davon wird die Aminyloxidgruppierung gegen den Rest des Moleküls verdrillt. Dadurch wird die Delokalisierung in die Azomethingruppe auf Kosten einer Delokalisierung in den Arylrest R^3 ver-

ringert. Dieser Effekt äußert sich in einer deutlichen Abnahme von $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ und einer Zunahme von a_{NO}^{N} . Noch stärker wird die Verdrillung durch Einführung einer tert.-Butylgruppe. In Radikal 7c koppelt der Azomethinstickstoff nur mehr mit 0,88 Gauß.

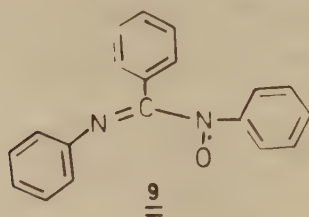
Weitere Hinweise auf die Geometrie der Aminyloxide 7 sowie eine Bestätigung der oben gemachten Aussage gibt ein Vergleich mit Radikalen, in denen die Azomethingruppe z.B. als Teil eines Indoleninringes räumlich fixiert ist.⁽¹⁴⁾

	R^3	a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	
 <u>8</u>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7,98	3,73	<u>8a</u>
	C_6H_5	7,25	3,36	<u>8b</u>

Die Radikale 8 stellen das cyclische Analoge zu den offenkettigen isopropylsubstituierten Radikalen 7c dar. Während aber aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen Isopropylgruppe und dem Phenylrest am Azomethinstickstoff in offenkettigen Systemen wie in 7c der Substituent R^1 , dagegen in 7c die gesamte Arylaminyloxidgruppierung gegen die Molekülebene verdrillt wird, sollte durch Verknüpfen von R^1 und R^2 dieses unterschiedliche Verhalten nicht beobachtet werden. Das ist auch tatsächlich der Fall, da im Gegensatz zu den Radikalen 7c in 8a und 8b eine starke Delokalisierung in die Azomethingruppe stattfindet, wie aus den Werten für $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ hervorgeht.

C Spindichtevertelung in N²-Alkyl-benzamidi- nyl-N¹-oxiden

Aufgrund der Analyse des ESR-Spektrums von 9 kamen H.G. Aurich und F. Baer zu dem Schluß, daß aus sterischen Gründen mit großer Wahrscheinlichkeit beide Phenylreste an der Azomethingruppe anti-ständig angeordnet sind.⁵⁾



Die Frage war nun, ob die Einführung relativ kleiner Substituenten an N² eine syn-ständige Anordnung der Substituenten an der Azomethingruppe ermöglichen würde, was zur Planarität der Amidinyloxidgruppe führen sollte. Aus diesem Grund wurde R¹ variiert, um zu sehen, inwieweit eine sterische Wechselwirkung zwischen R¹ und R² die Geometrie der Radikale beeinflußt.

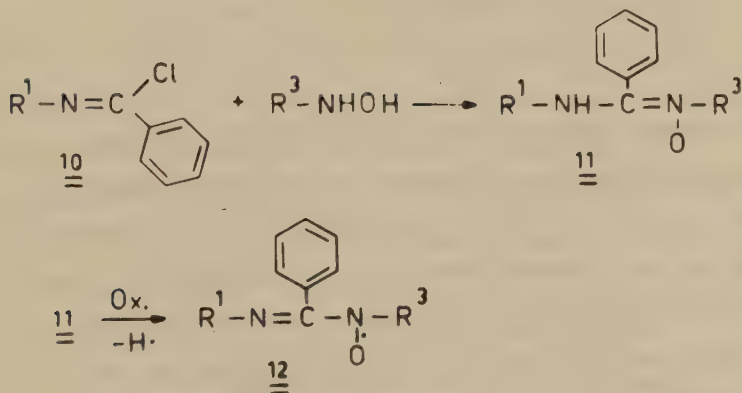
C 1.1 Darstellung der N²-Alkyl-benzamidinyl-N¹-oxide

Zur Darstellung der Radikale bieten sich prinzipiell zwei Wege an. Der erste besteht in der Umsetzung von Imidoylechloriden 10 mit Hydroxylaminen 5 zu den Ami-

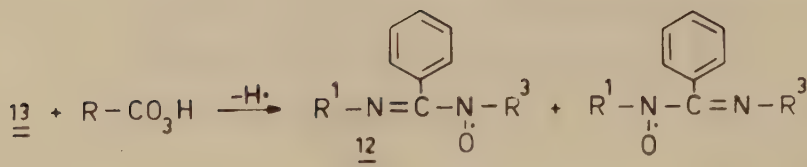
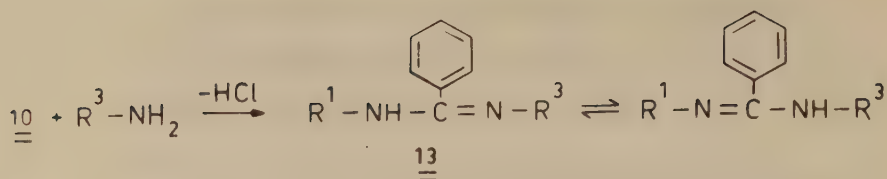
din-N-oxiden, die dann mit Oxidationsmitteln wie Blei-IV-oxid oder alkalischer Hexacyanoferrat-III-Lösung in die Radikale übergeführt werden. (Weg A)

Substituentenschlüssel für R^1 bzw. R^3 :

R^1		R^3	
CH_3	a	A	$C(CH_3)_3$
C_2H_5	b	B	C_6H_5
i- C_3H_7	c	C	$C_6H_4-C(CH_3)_2-4$
t- C_4H_9	d	D	$C_6H_3-(CH_3)_3C_{2-3,5}$

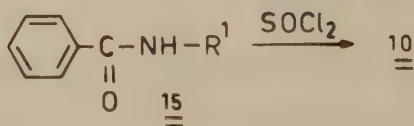


Ein anderer Weg besteht in der Umsetzung von 10 mit Aminen und Oxidation der so gebildeten Amidine mit organischen Persäuren, die direkt zu den Amidinyl-N-oxiden führen sollte. (Weg B)



C 1.2 Umsetzung der Imidoylchloride 10 mit Aminen
und Hydroxylaminen

Zur Darstellung der Imidoylchloride 10 setzt man Benzoesäure-N-monoalkylamide mit Chlorierungsmitteln wie Phosphor-V-chlorid, Thionylchlorid oder Phosgen um. Da aber Phosphor-V-chlorid in starkem Maße Nebenprodukte liefert und mit Phosgen nur geringe Ausbeuten erzielt wurden, bot sich die bekannte Darstellungsweise mit Thionylchlorid an.¹⁵⁾ Während die Verbindungen 10a und 10b bereits früher beschrieben wurden, konnten die in analoger Weise dargestellten 10c und 10d nicht mehr in reiner Form erhalten werden, da sie sich zersetzten.



Aus diesem Grunde wurde auf ihre Isolierung verzichtet, und 10c und 10d wurden nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sofort weiter umgesetzt.

Die Reaktion von 10a-c mit Hydroxylaminen wurde in Benzol durchgeführt. Da die Reaktionsfähigkeit von 10 mit wachsender Größe von R^1 abnimmt, wurde bei 10a unter Kühlung, in den Fällen 10b und 10c bei Raumtemperatur gearbeitet. Dabei reagierten die Methyl- und die Äthylverbindung glatt unter Bildung der Amidin-N-oxide, während 10c nur geringe Reaktionsfähigkeit zeigte. Aus diesem Grund wurde hier auf das zweite Verfahren nach Weg B zurückgegriffen, und 10c wurde mit Aminen umgesetzt. Allerdings wurden nach der Oxidation mit m-Chlorperbenzoesäure aus den Amidinen mehrere Radikale erhalten, was eine Analyse der Spektren außerordentlich erschwerte. Neben Dialkyl- und Diarylaminyloxiden wurden in einigen Fällen stellungsisomere Aminyloxide gefunden, wobei R^1 und R^3 vertauscht waren. Diese erwiesen sich jedoch als recht unterschiedlich stabil, sodaß nach einiger Zeit nach dem Oxidationsvorgang nur noch eine Radikalspezies vorlag und ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Das Imidoylechlorid 10d zersetzte sich schon während der Aufarbeitung, und zur Umsetzung mit tert.-Butylamin und 3,5-Di-tert.-butylanilin mußte wegen der stark verminderten Reaktivität am Rückfluß erhitzt werden. Das Reaktionsgemisch bestand vorwiegend aus unumgesetzten Ausgangsprodukten, und auch die direk-

te Oxidation der Reaktionslösung ergab nicht das erwartete Amidin-N-oxid, sondern ausschließlich Di-tert.-butyl- bzw. das entsprechende Diarylaminyloxid als radikalische Folgeprodukte.

C 1.3 Analyse der ESR-Spektren der Aminyloxide 12A

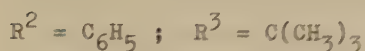
Die nach Weg A oder Weg B dargestellten Azomethinaminyloxide sind in der Regel recht stabil, wobei die Stabilität der tert.-Butylverbindungen 12A größer ist als die der entsprechenden N-Arylverbindungen 12B-D. In einigen Fällen war eine Analyse der ESR-Spektren dadurch erschwert, daß Radikalgemische zu einer Überlagerung führten. Allgemein sind die Spektren von 12A aufgrund der geringeren Anzahl kopplungsfähiger Kerne leichter interpretierbar.

C 1.3.1 ESR-Spektren der N-tert.-Butylaminyloxide 12A

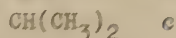
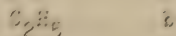
Tabelle 5: Kopplungskonstanten der Radikale 12A

	a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	$a_{\text{H}}^{\text{R}^1}$	$a_{\text{sonst.}}$
<u>12aA</u>	9,55	3,5	5,3(3)	-
<u>12bA</u>	9,65	3,5	4,65(2)	-
<u>12cA</u>	9,25	3,45	0,85(1)	0,2

Substituentenschlüssel für Tab. 5:

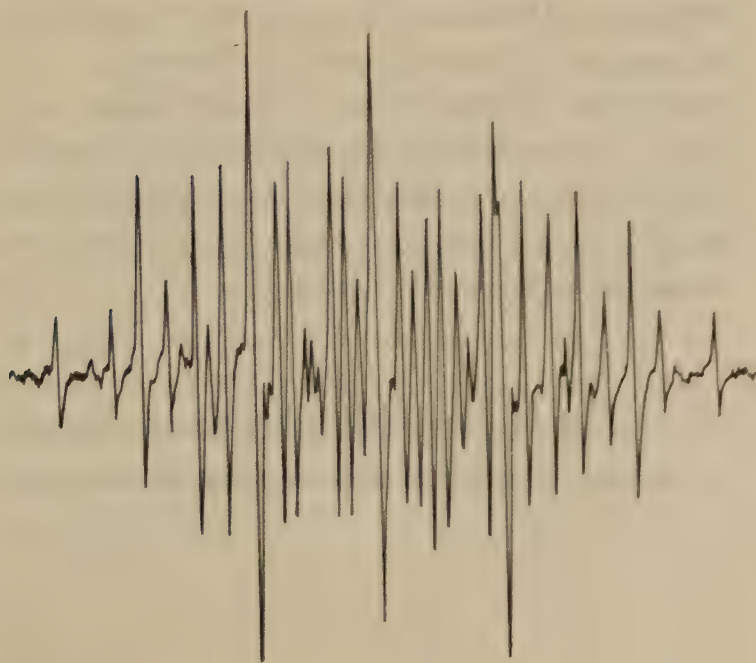


R^1



Das aus 36 Linien bestehende ESR-Spektrum des Radikals 12aA ist leicht interpretierbar. Man erkennt deutlich drei Liniengruppen im Abstand von 9,55 Gauß; dieser Wert entspricht der Kopplungskonstanten $a_{N_0}^H$. Die weitere Aufspaltung wird durch den Azomethinstickstoff und die Protonen der daran befindlichen Methylgruppe bewirkt, wobei deren Kopplungskonstante erwartungsgemäß etwa anderthalbmal so groß ist wie $a_{N_{kom}}^N$.

Abb. 4: ESR-Spektrum des Radikals 12aA



Auch die Analyse des ESR-Spektrums der analogen N-Äthylverbindung 12bA gelang relativ leicht, wenn auch stets in geringem Maße Signale anderer Radikale das ursprüngliche Spektrum überlagerten. Im Fall der Oxidation des Amidin-N-oxids handelte es sich dabei um ein Carbamoylradikal, bei der Oxidation des Amidins um ein Radikal unbekannter Struktur. Sowohl nach Weg A als auch nach Weg B wurde das identische Radikal 12bA erhalten. Die Spindichteverteilung unterscheidet sich nur geringfügig von der in 12aA, wie dort findet man Linien von 0,4 Gauß Breite. Ersatz der Äthyl- durch die Isopropylgruppe führt zu Radikal 12cA, dessen ESR-Spektrum aus 18 breiten Linien besteht, die andeutungsweise durch die Methylenprotonen der Isopropylgruppe weiter aufgespalten werden. Die Frage, ob auch noch andere Protonen zur Feinaufspaltung beitragen, ließ sich wegen der geringen Auflösung des ESR-Signals nicht beantworten. Beim Versuch der Darstellung des Radikals 12dA ($R^1 = C(CH_3)_3$) wurde anstelle des erwarteten stets das Di-tert.-butylaminyloxidradikal erhalten, sodaß in diesem Fall keine Aussagen bezüglich der Spindichteverteilung getroffen werden konnten.

C 1.3.2 ESR-Spektren der N-Arylaminyloxide 12B-D

Die Analyse der ESR-Spektren der N-Arylamidinyloxide

12B-D mit verschiedenen Alkylresten am Azomethinstickstoff wurde durch das Auftreten anderer Radikale erschwert. 12aB wurde zwar erhalten, konnte jedoch nicht interpretiert werden. Auch die Substitution von Protonen des der Aminyloxidgruppe benachbarten Phenylringes durch tert.-Butylgruppen führte nicht zu einer wesentlichen Vereinfachung des ESR-Spektrums; mit Sicherheit ist daher nur a_{NO}^N bestimmbar.

Auch das ESR-Spektrum von 12bB wurde durch ein zweites Radikal überlagert, jedoch gelang hier eine vollständige Zuordnung der Kopplungskonstanten. Aufgrund der relativ kleinen Azomethinstickstoffkopplung muß auf eine beträchtliche Verdrillung des Moleküls geschlossen werden.

Ersatz der Äthyl- durch die Isopropylgruppe führt zu den Radikalen 12c, deren ESR-Spektren gut aufgelöst waren. Da aber bei 12cB nur der Wert a_{NO}^N entnommen werden konnte, wurden beide m-Positionen des der Aminyloxidgruppe benachbarten Phenylringes durch tert.-Butylgruppen substituiert. Dadurch wurde das ESR-Spektrum so sehr vereinfacht, daß alle Kopplungen zugeordnet werden konnten. Aufgrund der vollständigen Analyse von 12cD war nun auch die Zuordnung bei 12cB möglich. Die Darstellung von Radikalen mit einer tert.-Butylgruppe am Azomethinstickstoff gelang nicht; an Stelle der erwarteten Radikale entstand stets das Diarylaminylloxidradikal.

Abbildung 5: ESR-Spektren der Radikale 12cB und 12cD

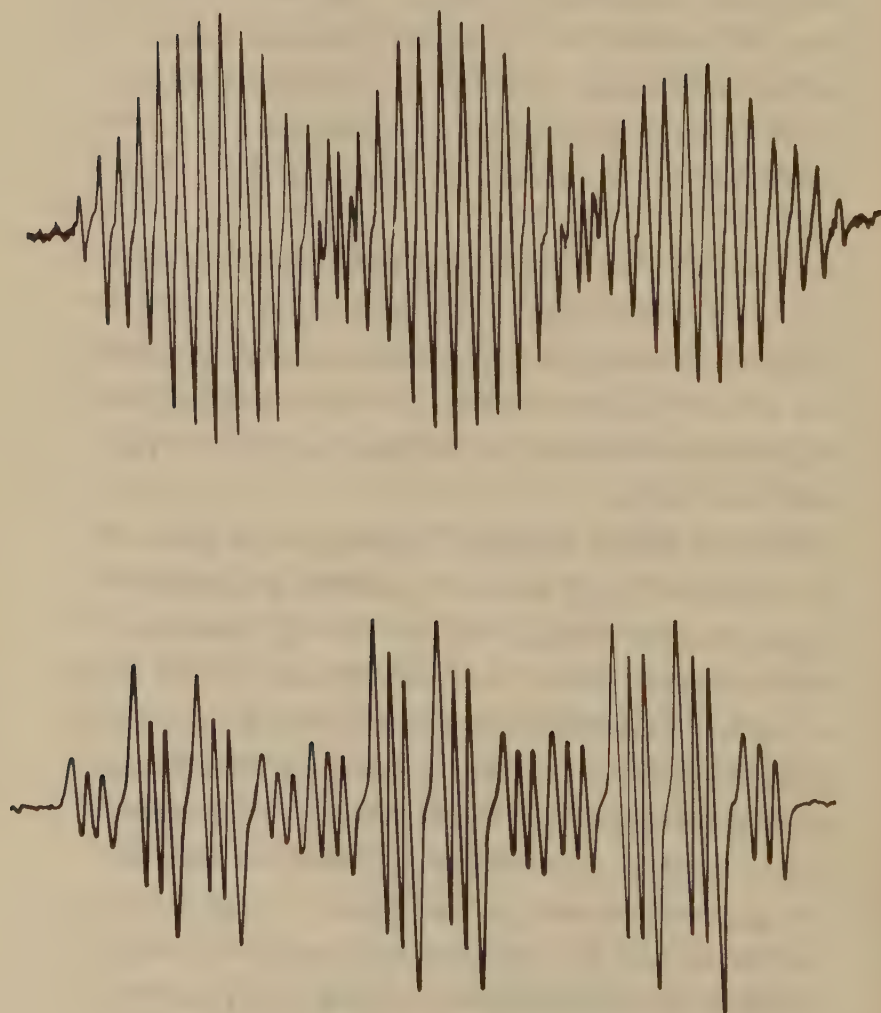


Tabelle 6: Kopplungskonstanten der N-Arylaminyloxide 12B-D

(Substituentenschlüssel s. S. 25)

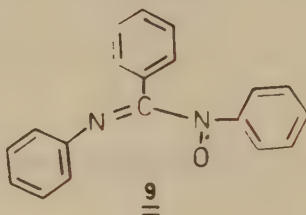
	a_{NO}^N	$a_{Azom.}^N$	a_R^{H1}	$a_{o,p}^H$	a_m^H
<u>12aB</u>	10,1	a)	a)	a)	a)
<u>12bB</u>	10,05	0,8	1,1(2)	2,65(3)	0,9(2)
<u>12cB</u>	10,5	0,5	-	2,6(3)	0,85(2)
<u>12cD</u>	10,35	0,62	-	2,7(3)	-

a) Kopplungskonstante konnte nicht ermittelt werden

C 1.4 Aussagen über die Molekülgeometrie der Aminyloxide 12

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, nimmt für die N-Arylaminyloxide 12B und 12D der Wert für a_{NO}^N beim Übergang von 12b nach 12c zu, während die Kopplungskonstante für den Azomethinstickstoff abnimmt. Anders als bei den in Teil B abgehandelten Radikalen ist diese Änderung nur geringfügig, sodaß aufgrund einer ähnlichen Spindichteverteilung auch auf eine gleiche Struktur der Radikale geschlossen werden muß. In jedem Fall findet man große Spindichten am Aminyloxidstickstoff und dem benachbarten Phenylring, was darauf hindeutet, daß dieser Teil des Moleküls in

einer Ebene liegt. Da die Kopplungskonstante für den Azomethinstickstoff nur einen kleinen Wert hat, muß dieser Teil des Moleküls gegenüber der Aminyloxidgruppierung verdrillt sein. Damit wird deutlich, daß primär die Wechselwirkung zwischen Aminyloxidgruppe und dem Substituenten R^2 die Geometrie der Radikale und damit die Spindichte Verteilung beeinflusst. Die anti-ständige Anordnung der Phenylringe in 9 wird also nicht durch sterische Hinderung bestimmt, denn sonst sollten sich größere Unterschiede in der Spindichte Verteilung zeigen, wenn R^1 successiv vergrößert wird.



Für die Radikale 12A muß aufgrund der großen Azomethinstickstoffkopplung auf eine planare Anordnung des gesamten Moleküls geschlossen werden, was eine syn-ständige Anordnung beider Substituenten an der Azomethingruppe voraussetzt. Da $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ praktisch gleich bleibt, muß geschlossen werden, daß mit schrittweiser Vergrößerung des Substituenten R^1 am Azomethinstickstoff keine wesentliche Änderung der Geometrie des Amidinyloxidgerüsts eintritt. Vielmehr wird der Phenylring am zentralen Kohlenstoffatom mehr oder weniger verdrillt, um dem sterischen Druck auszuweichen.

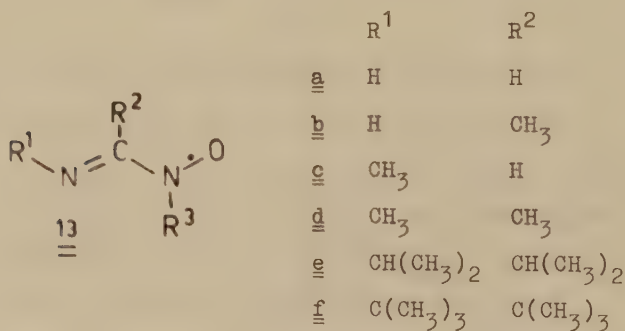
Für 12A sind sowohl die E- als auch die Z-Konformation prinzipiell möglich. Im allgemeinen wird jedoch die E-Konformation realisiert. Dafür gibt es zwei Gründe: a) die Summe der Dipolmomente (anomere Effekt) ist im Fall der E-Konformation geringer.

- b) die Z-Konformation führt im Vergleich zur E-Konformation zu einer ungleich größeren Wechselwirkung zwischen R^2 und R^3 , was sich schon für relativ kleine Reste wie $R^2=CH_3$ bemerkbar macht. (s.a. B 1.7 und B 1.9)

D Untersuchungen über die Spindichteverteilung in
offenkettigen Azomethinaminyloxiden mit sterisch
wenig anspruchsvollen Resten an der Azomethingruppe

Nachdem durch successive Vergrößerung der Substitu-
enten an der Azomethingruppe deren Einfluß auf die
Geometrie der Radikale untersucht wurde, war es nun
interessant festzustellen, wie sich die Spindichte-
verteilung in Radikalen verändert, die an der Azo-
methingruppe relativ kleine Substituenten haben.

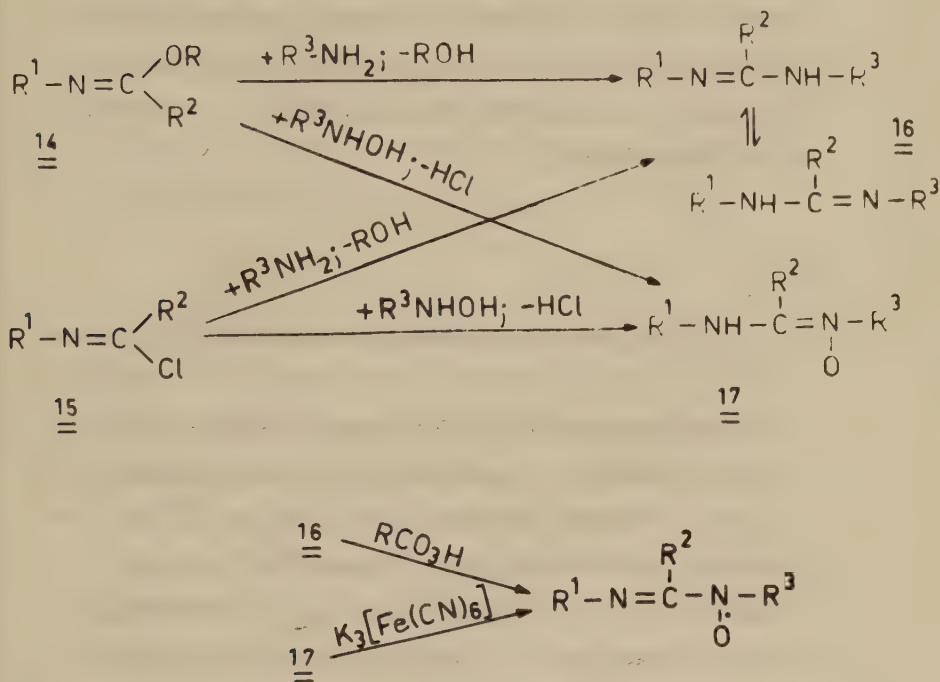
Zu diesem Zweck wurden N-tert.-Butylaminyloxide 13A
($R^3 = C(CH_3)_3$) und N-Arylaminyloxide 13B ($R^3 = C_6H_5$)
synthetisiert, die als Substituenten R^1 und R^2 H-
Atome, Methyl- oder Isopropylgruppen besitzen.



D 1 Darstellung der Aminyloxide 13

Zur Darstellung der Aminyloxide 13 geht man von
Iminoestern ⁽¹⁴⁾ 14 oder Imidoylechloriden ⁽¹⁷⁾ 15 aus, die
mit Aminen oder Hydroxylaminen zu den Amidinen 16

oder den Amidin-N-oxiden 17 umgesetzt werden. Oxidation mit alkalischer Hexacyanoferrat-III-Lösung bzw. Persäure ergibt die gesuchten Radikale.



Während sich für die Synthesen mit $\text{R}^2 = \text{H}$ der Weg über die Iminoester wegen deren leichter Zugänglichkeit und relativ großen Reaktivität anbietet, wurde für alkyIsubstituierte R^2 der Weg über die Imidoylechloride 15 eingeschlagen, da deren Reaktivität größer ist.

Die Verbindungen 14 und 15 sind noch instabiler als solche mit Phenylringen an der Azomethingruppe, sie sind meist nur in Form der Hydrochloride stabil.

Die Reaktion mit Aminen und Hydroxylaminen wurde in Benzol durchgeführt, wobei je nach der Reaktivität der Verbindungen die Reaktionstemperatur variiert wurde. Da sich nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung keine analysenreinen Produkte isolieren ließen, wurde die Reaktionslösung direkt mit Oxidationsmittel behandelt.

D 2 Analyse der ESR-Spektren der Radikale 13

Die ESR-Spektren der Radikale sind in der Mehrzahl sehr linienreich, da neben beiden Stickstoffkernen auch die Protonen der Substituenten R^1 und R^2 zur Hyperfeinstruktur beitragen. Während bei der Umsetzung von N-tert.-Butylhydroxylamin die Zuordnung der Kopplungskonstanten wegen der geringeren Anzahl kopplungsfähiger Kerne leichter als im Fall der N-Arylhydroxylamine fällt, traten doch Schwierigkeiten durch das Auftreten anderer paramagnetischer Produkte auf. Diese bestanden vorwiegend aus den Carbamoylaminyloxiden und den Di-tert.butylaminyloxiden bzw. den Diarylaminyloxiden.

Bei der Oxidation der Amidine mit Persäuren sind prinzipiell zwei isomere Radikale möglich. Diese Tatsache wirkt sich jedoch im allgemeinen nicht störend auf eine Interpretation des Spektrums aus, da Radikale mit tert.-Butylgruppen an der Aminyloxidgruppierung

zumeist eine sehr viel größere Halbwertszeit besitzen als andere N-Alkylaminyloxide, und deshalb nach kurzer Zeit nur noch eine Spezies feststellbar ist.

D 2.1 Analyse der ESR-Spektren der N-tert.-Butylaminyloxide 13aA

Das ESR-Spektrum des Radikals 13aA besteht aus 18 nicht weiter aufgespaltenen Linien. Die Analyse ergibt, daß beide Stickstoffkerne sowie ein Proton mitkoppeln. Aus dem im Vergleich zu $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ etwa doppelten Wert für a^{H} kann man diese eindeutig dem Iminoproton zuordnen. Erstaunlicherweise findet man keine weitere Protonenkopplung. Sie ist kleiner als die Linienbreite von etwa einem Gauß in Benzol.

In Radikal 13cA wurde im Vergleich zu 13aA das Iminoproton durch eine Methylgruppe ersetzt, was zu einer starken Komplizierung des Spektrums führt. Die Methylprotonen am Azomethinstickstoff koppeln mit etwa gleicher Stärke wie ein Proton an dieser Stelle. Im Gegensatz zu 13aA koppelt das Proton am Azomethinkohlenstoff deutlich größer und führt hier zu einer weiteren Aufspaltung, während sie bei 13aA nicht aufgelöst ist.

Tabelle 6: Kopplungskonstanten der Radikale 12A und 12B

	R^1	R^2	a_{NO}^N	$a_{Azom.}^N$	$a_R^{H_1}$	$a_R^{H_2}$
<u>12aA</u>	H	H	8,9	3,0	5,1(1)	-
<u>12oA</u>	CH ₃	H	9,25	3,4	5,75(3)	1,6(1)
<u>12dA</u>	CH ₃	CH ₃	10,3	3,55	5,7(3)	1,55(3)
<u>12eA</u>	CH(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₃	~10,0	~3,4	-	-

<u>12aB</u>	H	H	8,0	2,35	4,3(1)	0,25(1)
<u>12dB</u>	CH ₃	CH ₃	8,5	2,5	a)	1,1(3)

Anm. : Die Phenylprotonen koppeln bei 13aB mit 2,0(3H) bzw. 0,75(2H) Gauß.

Für 12dB sind diese Werte nicht bestimmbar.

a) Kopplungskonstante konnte nicht ermittelt werden.

Führt man in beide Positionen an der Azomethingruppe Meth lgruppen ein, so ändert sich im Vergleich zu 13cA die Spindichtevertelung nur innerhalb der Aminyl-oxidgruppe etwas (Erhöhung von a_{NO}^N um etwa 1 Gauß), während die anderen Kopplungskonstanten nahezu konstant bleiben. Das ESR-Spektrum ist in seinem Mittelteil nur wenig strukturiert, sodaß die größeren Kopplungskonstanten nur schwer bestimmbar sind. Am Anfang des Spektrums erkennt man deutlich eine 1:1:1- und eine 1:3:3:1-Aufspaltung, die man dem Azomethinstickstoff und den Methylprotonen am Azomethinkohlenstoff zuordnen kann. Durch Simulation mit Hilfe eines Computerprogrammes gelang eine vollständige Analyse, da mit den experimentell bestimmten Werten ein identisches theoretisches Spektrum erhalten wurde.

Die Oxidation des Amidins 18 lieferte zwei strukturisomere Radikale 13eA und 19 von annähernd gleicher Stabilität, was durch Überlagerung der ESR-Signale die Interpretation außerordentlich erschwert.

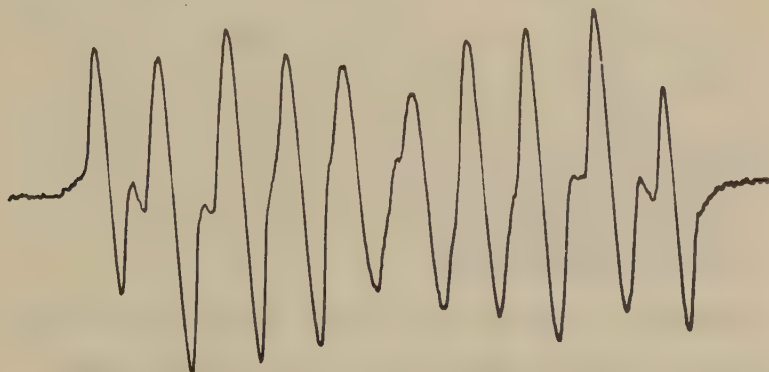
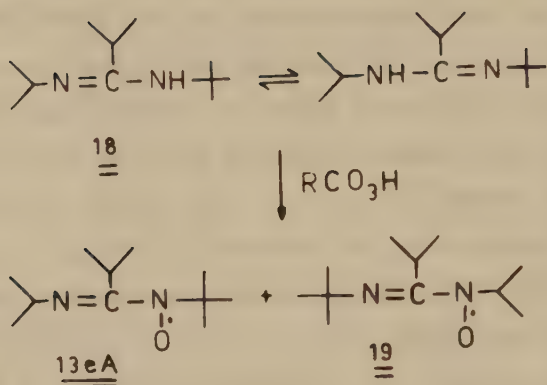


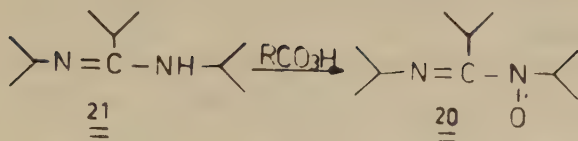
Abbildung 6: Mischspektrum von 13eA und 19



Dem Mischspektrum, welches aus 10 großen und einigen kleinen, nur angedeuteten Linien besteht, kann man Kopplungskonstanten von 10,0 bzw. 9,6 Gauß für jeweils einen Stickstoffkern entnehmen. Da der Wert a_{NO}^{N} für 13eA aufgrund der bisherigen Erfahrungen größer sein sollte als der für 19, ordnet man erstem Radikal die größere Kopplungskonstante zu. Die weitere Analyse liefert die Werte $a_{\text{Azom}}^{\text{N}}$ und des Isopropylprotons in 19, die jedoch infolge der Überlagerung nur ungenau bestimmt werden konnten. Der in Tabelle 6 angegebene Wert ist mit einem Fehler von etwa $\pm 0,2$ Gauß behaftet.

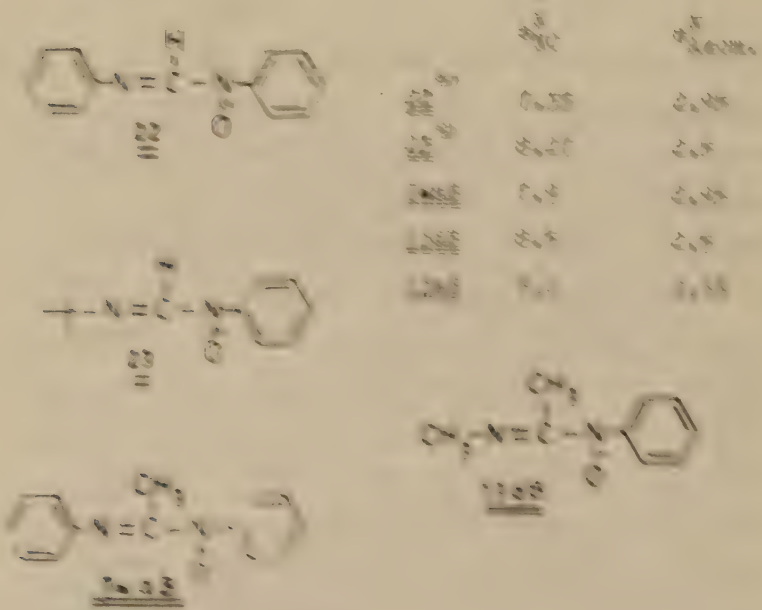
Eine weitere Klärung dieser Frage sollte durch Synthese jedes Radikals 20 aus dem entsprechenden Amidin 21 gelingen, welches jedoch nicht dargestellt werden

konnte.



D 2.2 Analyse der ESR-Spektren der N-Arylaminyloxide 13B

Die ESR-Spektren der N-Arylaminyloxide 13B sind aufgrund der größeren Anzahl kopplungsfähiger Kerne weitaus komplizierter strukturiert als die der entsprechenden N-tert.-Butylaminyloxide 13A. Während bei 13aB alle Kopplungskonstanten zugeordnet werden konnten, gelang die Analyse des ESR-Spektrums von 13dB nur unvollständig. Versuche, dieses Spektrum etwa durch Substitution der 4- oder der 3- und 5-Position des Phenylringes an der Aminyloxidgruppe durch tert.-Butylgruppen weiter zu vereinfachen hatten keinen Erfolg. Die entsprechenden Hydroxylamine erwiesen sich als zu wenig reaktiv, sodaß bei der Oxidation stets das entsprechende Diarylaminyloxid als Nebenprodukt auftrat .

[illegible][illegible]

[Faint handwritten notes at the bottom of the page]

ringe Änderung der Spinichteverteilung zur Folge:
 a_{NO}^N steigt geringfügig an, während $a_{Azom.}^N$ ~~zunimmt~~
 bleibt. Geht man von der Annahme aus, daß das Azomethin-
 gerüst für N^2-N polar gebaut ist, was auch
 durch das Modell bestätigt wird, so kann die Verän-
 derung nur durch die unterschiedliche elektronische
 Wirkung beider Substituenten erklärt werden (Kap. 3),
 da bei einer Verortung des Moleküls $a_{Azom.}^N$ ~~zu-~~ $a_{Azom.}^N$ ~~ab-~~
 nehmen sollte.

Größer werden die Unterschiede in der Spinichtever-
 teilung beim Ersatz des Phenylrings am Azomethin-
 stickstoff durch Alkylgruppen. Dabei nimmt $a_{Azom.}^N$ ~~ab~~,
 was anschaulich so erklärbar ist, daß im Fall $N^1-C_6H_5$,
 der als π -Elektronenacceptor wirken sollte, die Delo-
 kalisierung in die Azomethingruppe erleichtert wer-
 den sollte. Fällt diese Wirkung durch den Einfluß
 von Alkylgruppen weg, so verschiebt sich die Spin-
 dichte in die Aminyloxidgruppe und den benachbarten
 Phenylring, was zur Folge hat, daß a_{NO}^N ~~zu-~~ a_{NO}^N ~~ab-~~
 abnimmt.

D 1.3.2 Vergleich der Kopplungskonstanten der α - dikale 13A und Aussagen über die Molekül- geometrie

Für die N-tert.Butyldiaminyloxide 13A stellt man ein
 ähnliches Verhalten wie bei den analogen N-Aryl-

verbindungen 13B fest, jedoch scheint es hier so zu sein, daß durch den sterischen Einfluß des Substituenten R^2 die Kopplungskonstante a_{NO}^N beeinflusst. So ruft eine Veränderung des Substituenten R^1 am Azomethinstickstoff nur eine geringfügige Änderung in der Spindichte Verteilung hervor, während beim Ersatz des H-Atoms am Azomethinkohlenstoff durch Alkylgruppen a_{NO}^N um etwa 1 Gauß ansteigt.

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <u>13dA</u>	a_{NO}^N	$a_{Azom.}^N$
<u>13aA</u>	8,9	3,0
<u>13cA</u>	9,25	3,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <u>13eA</u>	<u>13dA</u>	10,3
	<u>13eA</u>	~10,0
		~3,5
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HN}=\text{C}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <u>13aA</u>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <u>13cA</u>	

Ersetzt man in 13aA das Iminoproton durch eine Methylgruppe (13cA), so sollte $a_{Azom.}^N$ aufgrund des +I-Effekts der Methylgruppe ansteigen (vergl. Kap. E). Beide Moleküle sollten planar gebaut sein.

Die am Azomethinkohlenstoff alkylsubstituierten Radikale scheinen nicht mehr völlig ebene Geometrie zu besitzen, da a_{NO}^N relativ stark ansteigt. Die elektronen-

schen Substituenteneinflüsse treten nicht mehr so klar zutage.

Erstaunlicherweise haben sowohl 13dA als auch 13eA fast die gleichen Kopplungskonstanten, was auch auf eine eine nahezu identische Geometrie beider Radikale schließen läßt. In 13eA stellt sich die im Vergleich zur Methylgruppe voluminöse Isopropylgruppe wahrscheinlich so ein, daß das Methinproton in der Molekülebene liegt, während die beiden Methylgruppen der Isopropylgruppe oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene liegen. Auf diese Weise wird die sterische Spannung minimal, was sich auch am Modell zeigen läßt.

E Einfluß von Heterosubstituenten am Azomethinkohlenstoff auf Spindichteverteilung und Molekülgeometrie in Azomethin-aminyloxiden

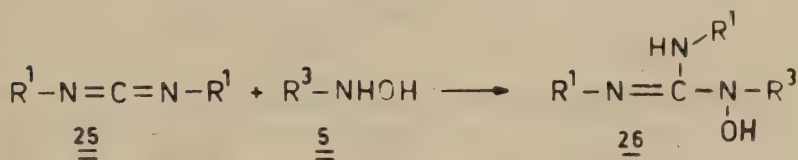
Ausgehend von der Tatsache, daß Alkylsubstituenten primär durch ihre Raumbeanspruchung die Geometrie von Aminyloxiden und damit die Spindichteverteilung beeinflussen, war es nun von Interesse, durch Einbau funktioneller Gruppen am Azomethinkohlenstoff deren elektronischen Einfluß zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Elektronendonator- und -acceptorsubstituenten eingeführt, wobei im Falle räumlich anspruchsvoller Reste der elektronische durch den sterischen Effekt modifiziert wird, wie aus der Analyse der ESR-Spektren hervorgeht.

E 1 Methoden zur Darstellung C-substituierter Azomethinaminyloxide

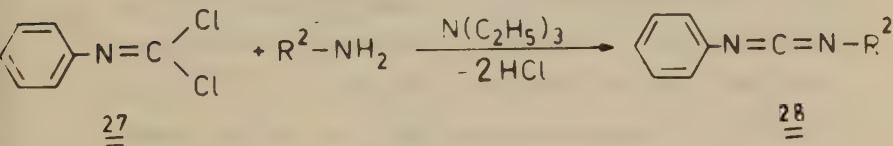
Zur Darstellung der Amidinyloxide geht man von den entsprechenden Amidin-N-oxiden aus, die mit alkalischer Hexacyanoferrat-III-Lösung zum Radikal oxidiert werden, oder von Amidinen, die mit m-Chlorperbenzoesäure in die Azomethin-aminyloxide übergeführt werden.

E 1.1 Darstellung von Hydroxyguanidinen

Durch Umsetzung der Carbodiimide 25 mit Hydroxyl-¹⁸⁾aminen in n-Pentan erhält man die Hydroxyguanidine 26.

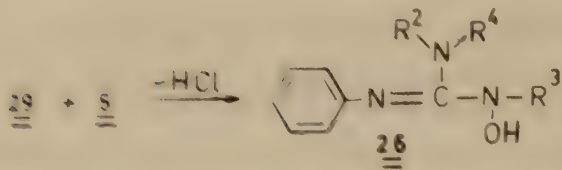
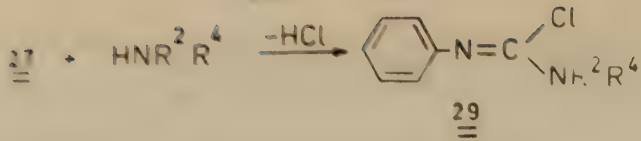


Die Umsetzung von N-Phenylchlorformimidsäure-chlorid 27 mit primären Aminen oder Aminhydrochloriden unter Zusatz von Triäthylamin liefert die unsymmetrisch substituierten Carbodiimide 28.¹⁴⁾ Auf diese Weise wurde auch Methylphenylcarbodiimid dargestellt.



Im IR-Spektrum dieser Verbindung findet man eine scharfe Absorptionsbande bei 2240 cm^{-1} , die der NCN-Schwingung zuzuordnen ist.

Ein weiteres Syntheseprinzip zur Darstellung von Hydroxyguanidinen stellt die Umsetzung von 27 mit primären und sekundären Aminen zu den Chlorformamidinen 29¹⁹⁾ dar, die mit Hydroxylaminen die Hydroxyguanidine 26 liefern. Auf diese Weise gelingt die Einführung dialkylsubstituierter Aminogruppen am Azo-methinkohlenstoff.



Substituentenschlüssel für R² und R⁴:

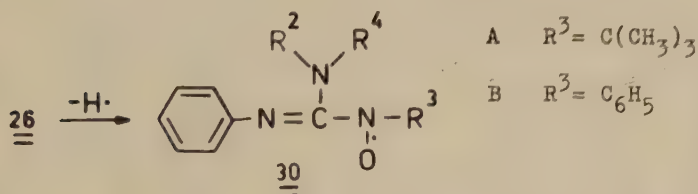
R ² = C(CH ₃) ₃ = A		R ³ = C ₆ H ₅ = B	
R ²	R ⁴	R ²	R ⁴
a C ₆ H ₅	H	d C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
z t-C ₄ H ₉	H	e C ₆ H ₅	CH ₃
c CH ₃	CH ₃	f CH ₃	H

Die Chlorformamidine 27b und 27d konnten rein erhalten werden. Das NMR-Spektrum von 27b setzt sich aus den Signalen für Phenylprotonen (δ=6,6-7,2 ppm) und für tert.-Butylprotonen (δ= 1,2-1,4 ppm) zusammen; das Intensitätsverhältnis ist 5:9. Im Fall der Verbindung 27d beträgt das Intensitätsverhältnis zwischen Phenylprotonen (δ=6,5-7,5 ppm), Methylenprotonen (δ=4,1-5,5 ppm) und Methylprotonen (δ=0,9-1,2 ppm) 5:4:6.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Hydroxyguanidine konnten diese nicht in Substanz isoliert werden. Deshalb wurden zur Aufnahme der ESR-Spektren die Lösungen von 26a-g direkt mit Oxidationsmittel behandelt.

E 1.2 Analyse der ESR-Spektren der Guanidinyloxide

Zur Aufnahme der ESR-Spektren der Guanidinyloxide wurden die Lösungen der Verbindungen 26a-e mit alkalischer Hexacyanoferrat-III-Lösung behandelt.



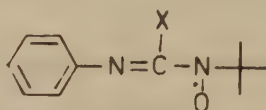
Die so erhaltenen Radikale 30 sind relativ stabil, sie konnten jedoch nicht in Substanz isoliert werden. Innerhalb der Gruppe sind Radikale mit Dialkylaminogruppen stabiler als solche mit Monoalkylgruppen am Azomethinkohlenstoff; die tert.-Butylverbindungen 30A sind wiederum stabiler als die Arylverbindungen 30B.

E 1.2.1 Analyse der ESR-Spektren der tert.-Butylguanidinyloxide 30A

Die ESR-Spektren der Guanidinyloxide 30A bestehen entweder aus 9 nicht weiter aufgelösten Linien oder aus 9 Liniengruppen. Dieses Aufspaltungsmuster wird durch die Kerne des Aminyloxid- und des Azomethinstickstoffs hervorgerufen.

Tabelle 7: Kopplungskonstanten der Guanidinyl-

oxide 30A



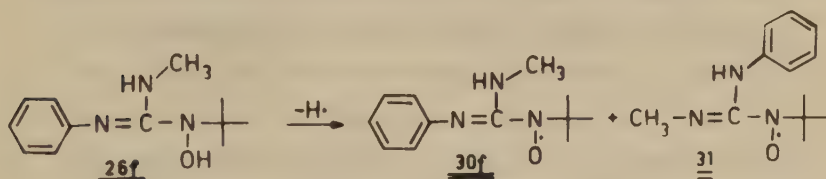
X		a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	$a_{\text{NR}^2\text{R}^4}^{\text{N}}$	$a_{\text{o,p}}^{\text{H}}$	a_{m}^{H}	$a_{\text{sonst.}}^{\text{H}}$
NHC_6H_5	<u>30aA</u>	10,2	2,6	0,35	0,6(3)	0,35(2)	-
$\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$	<u>30bA</u>	14,1	1,8	0,3	0,6(3)	0,3(2)	-
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	<u>30cA</u>	12,9	1,9	0,35	0,65(3)	0,35(2)	-
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	<u>30dA</u>	12,9	1,9	a)	a)	a)	a)
NHCH_3	<u>30fA</u>	11,0	2,5	a)	a)	a)	a)
	<u>31</u>	11,6	2,67	-	-	-	3,0(3)

a) weitere Kopplungskonstanten konnten infolge zu großer Linienbreite nicht ermittelt werden

Das ESR-Spektrum von 30dA besteht aus neun breiten Linien von etwa einem Gauß Breite, die auch in anderen Lösungsmitteln als Benzol nicht verringert werden konnte. Diese Linienverbreiterung ist wohl in erster Linie auf die beschränkte Rotation der Äthylgruppen des Diäthylaminorestes zurückzuführen. Aus diesem Grund ist auch nicht der Wert der Phenylprotonenkopplung dem ESR-Spektrum zu entnehmen.

Im Fall der analogen Dimethylverbindung 30c, dessen ESR-Spektrum wiederum aus neun Liniengruppen besteht, ist aufgrund der geringeren Linienbreite von etwa 0,2 Gauß eine weitergehende Zuordnung der Kopplungskon-

stanten möglich. Zur Feinaufspaltung tragen alle drei Stickstoffkerne sowie fünf Phenylprotonen bei. Bei der Aufnahme des ESR-Spektrums von 30f wurde ein zweites Radikal beobachtet. Aus den Kopplungskonstanten dieses Radikals 31 konnte geschlossen werden, daß es sich dabei um ein zu 30f stellungsisomeres Produkt handelt, wobei die Stellung der Methylgruppe und des Phenylringes vertauscht ist.



Für diese Annahme spricht vor allem die Tatsache, daß die Protonenkopplung um den Faktor 1-2 größer ist als die kleinere Stickstoffkopplung. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen an Radikalen ähnlicher Struktur, wie sie etwa in Kapitel C beschrieben wurden. Zur Darstellung des tiefroten Radikals 30aA wurde das zugrundeliegende Hydroxyguanidin nach der Carbo-diimid-¹⁸⁾ und nach der Imidoylchloridmethode dargestellt. Nach der Oxidation wurden aus beiden Proben identische ESR-Spektren erhalten.

E 1.2.2 Analyse der ESR-Spektren der N-Aryl-guanidinyloxide 30B

Die Analyse der ESR-Spektren der N-Arylverbindungen 30B gestaltete sich schwieriger. Vernünftige Spek-

tren wurden nur von 30bB ($X = \text{NHC}(\text{CH}_3)_3$) und 30dB ($X = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) erhalten.

In allen Fällen wird die Feinaufspaltung durch die Kerne des Aminyloxid- und des Azomethinstickstoffs sowie den Protonen des Phenylringes an N^1 hervorgerufen; die Linienbreite ist mit etwa einem Gauß relativ groß, wodurch die kleinen Kopplungskonstanten mit einem relativ großen Fehler behaftet sind.

	a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	$a_{\text{o,p}}^{\text{H}}$	a_{m}^{H}
<u>30bB</u>	9,93	1,3	2,35(3)	1,3(2)
<u>30dB</u>	9,65	1,2	2,4 (3)	1,25(2)
$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$				

E 1,3 Darstellung von Aminyloxiden mit anderen funktionellen Gruppen am Azomethinkohlenstoff

Nach der Untersuchung der Guanidinyloxide 30 mit Alkylaminogruppen am zentralen Kohlenstoffatom war es nun interessant herauszufinden, welchen Einfluß die in ihrer elektronischen Wirkung ähnlichen Phenoxy- bzw. Alkoxygruppen auf die Spindichte Verteilung haben, und im Gegensatz zu diesen Substituenten mit freiem Elektronenpaar auch elektronenzie-

hende Gruppen einzuführen.

E 1.3.1 Darstellung speziell substituierter Iminoester und Imidoylchloride

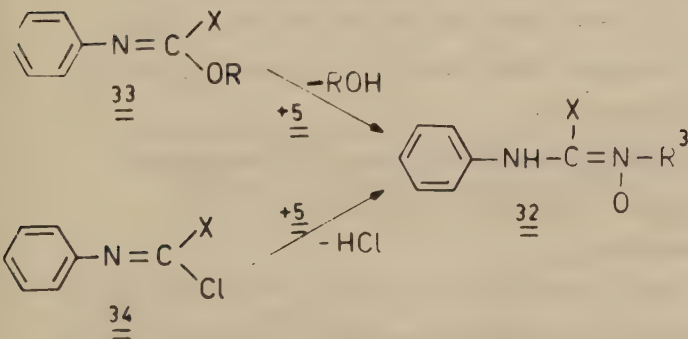
Das Syntheseprinzip zur Darstellung der Aminyloxide mit funktionellen Gruppen am Azomethinstickstoff bestand in der Umsetzung speziell substituierter Iminoester und Imidoylchloride mit Hydroxylaminen, wobei prinzipiell beide Wege möglich sind.

Allerdings erfordern die Iminoester 33 längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen, was in den meisten Fällen zu verharzten Endprodukten führt. Die Imidoylchloride sind weit reaktiver, doch bilden sich im Verlauf der Reaktion in beträchtlichem Maße Nebenprodukte.

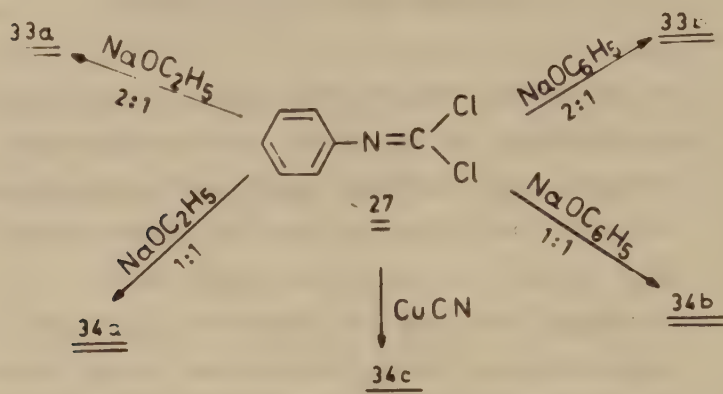
Substituentenschlüssel für X :

X

- | | |
|---|-----------------------------------|
| a | OC_2H_5 |
| b | OC_6H_5 |
| c | CN |
| d | COCH_3 |
| e | $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ |
| f | Cl |



Zur Darstellung der Imidoylechloride 34a-c geht man von N-Phenyl-chlorformimidsäure-chlorid 27 aus, welches mit Natriumäthylat, Natriumphenolat oder Kupfer-I-cyanid umgesetzt wird.¹⁹⁾



Anm. zu 33a: $\text{X} = \text{OR} = \text{OC}_2\text{H}_5$

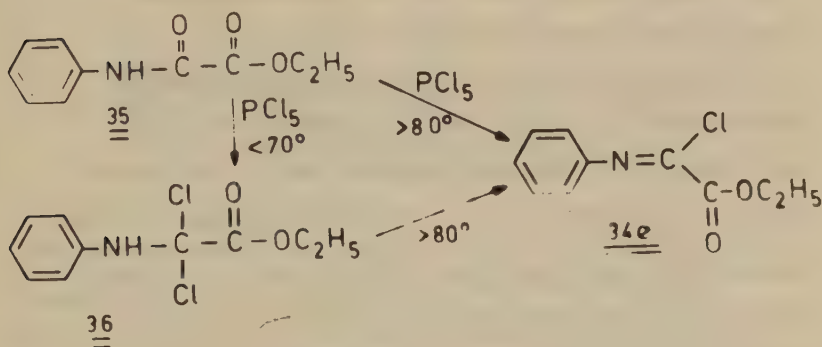
Anm. zu 33b: $\text{X} = \text{OR} = \text{OC}_6\text{H}_5$

Setzt man 27 mit Natriumäthylat bzw. -phenolat nicht im Molverhältnis 1:1, sondern im Molverhältnis 2:1 um, so wird auch das zweite Chloratom substituiert, und man erhält den Diäthylester 33a bzw. den Diphenylester 33b.

Die Verbindung 34d wurde nach bekanntem Verfahren durch Umsetzung von Phenylisocyanid mit Acetylchlorid erhalten.



Zur Darstellung von 34e gibt es zwei mögliche Wege, die beide von N-Phenylloxamidsäure-äthylester 35 ausgehen. Die Chlorierung von 35 mit Phosphor-V-chlorid bei Temperaturen unter 70°C liefert in guter Ausbeute das Dichlorid 36, welches bei Temperaturen von über 80°C unter HCl-Abspaltung in 34e umgewandelt wird. Wird die Chlorierung bei Temperaturen von über 80°C durchgeführt, erhält man aus 35 das Imidoylechlorid 34e direkt.



E 1.3.2 Umsetzung der Iminoester 33 und Imidoylechloride 34a mit Hydroxylaminen 5

Die Imidoylechloride 34a und 34b konnten zwar in reiner Form isoliert werden, jedoch lieferte die Reaktion mit Hydroxylaminen nicht die erwarteten Verbindungen.

dungen, sondern stets harzige Massen. Auch wurde durch Oxidation der Reaktionsmasse nicht das gewünschte Azomethin-aminyloxid, sondern stets das entsprechende Carbamoyl-aminyloxid erhalten.

Auch bei der Umsetzung von 34b mit Phenylhydroxylamin in einem Benzol/Petroläthergemisch bei 0°C trat in beträchtlichem Maße Zersetzung ein. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurden neben Phenol wenige Milligramm des gewünschten Amidin-N-oxids erhalten und NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse abgesichert.

Die acetylsubstituierte Verbindung 34d reagierte unter Eiskühlung glatt mit den benzolischen Lösungen von N-tert.-Butylhydroxylamin und 4-tert.-Butylphenylhydroxylamin zu den Verbindungen 32dA und 32dC.

Im IR-Spektrum beider Verbindungen ist die Carbonylabsorptionsbande bei 1660cm^{-1} stark verbreitert.

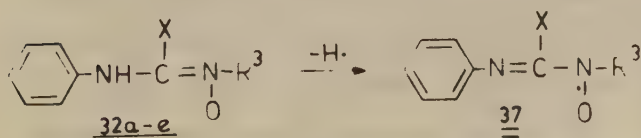
Wegen der großen Licht- und Luftempfindlichkeit lieferte die Elementaranalyse keine genauen Werte.

Zur Darstellung von Amidin-N-oxiden mit einer Esterfunktion am zentralen Kohlenstoffatom wurde zunächst das Imidoylechlorid 34e mit Hydroxylaminen umgesetzt, jedoch wurden auch hier keine einheitlichen Produkte erhalten, nachdem die Reaktionslösung aufgearbeitet worden war. Als Variante bot sich die Umsetzung der Dichlorverbindung 36 an, die bei Temperaturen von über 80°C unter Chlorwasserstoffabspaltung in 34e über-

geht. Da in der Kälte 36 weder mit tert.-Butyl- noch mit Phenylhydroxylamin reagiert, wurden die Reaktionslösungen mehrere Stunden am Rückfluß gekocht, wobei sich hauptsächlich der Oxamidsäure-äthylester 35 zurückbildete. Nach einigen vergeblichen Versuchen, die gebildeten Amidin-N-oxide zu isolieren, wurden die Reaktionslösungen direkt mit Oxidationsmittel behandelt.

E 1.4 Analyse der ESR-Spektren der aus 32a-e gebildeten Azomethin-aminyloxide 37

Die Azomethin-aminyloxide 37 mit verschiedenen funktionellen Gruppen am zentralen Kohlenstoffatom wurden in der Regel aus den Amidin-N-oxiden 32a-e durch Oxidation mit Blei-IV-oxid erhalten. Bei der Interpretation traten durch das Auftreten anderer Radikale Schwierigkeiten auf, sodaß in einigen Fällen dem ESR-Spektrum lediglich die Kopplungskonstanten a_{NO}^N und $a_{Azom.}^N$ entnommen werden konnten.



Substituentenschlüssel für X und R³ :

a	X= OC ₂ H ₅	A	R ³ = C(CH ₃) ₃
b	OC ₆ H ₅	B	C ₆ H ₅
c	CN	C	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -4
d	COCH ₃		
e	CO ₂ C ₂ H ₅		

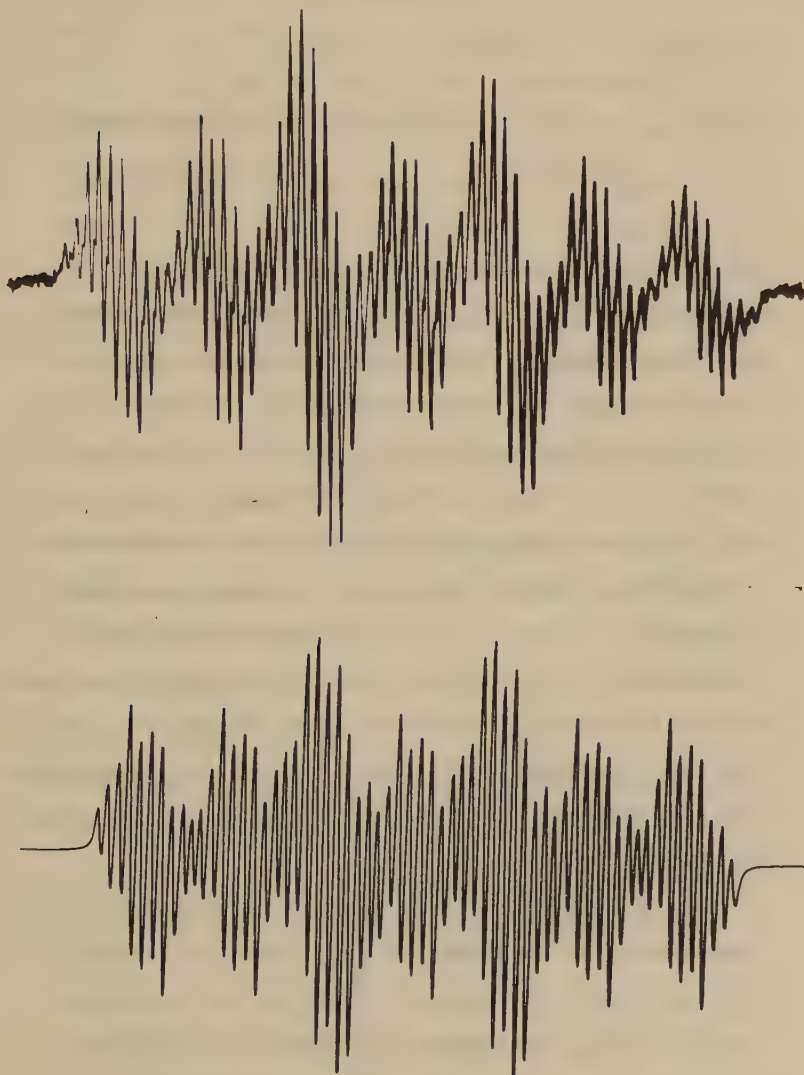
E 1.4.1 Analyse der ESR-Spektren der Amidinyloxide 37A

	a _{NO} ^N	a _{Azom.} ^N	a _{O,p} ^H	a _m ^H
<u>37cA</u>	7,35	3,85	0,95(2);1,4(1)	0,45(2)
<u>37dA</u>	7,9	2,9	1,0(3)	0,48(2)

Das ESR-Spektrum von 37cA besteht aus sieben Linien-
gruppen im Intensitätsverhältnis 1:1:2:1:2:1:1. Die-
ses Aufspaltungsmuster wird durch die Kerne des Aminyl-
oxid- und des Azomethinstickstoffs hervorgerufen, wobei
die Kopplungskonstante des ersteren annähernd doppelt
so groß ist wie die des zweiten. Die Feinaufspaltung
wird durch die Protonen des Phenylringes verursacht,
wobei unterschiedliche Werte für o-, m- und p-Posi-
tion gefunden werden. Da jede Liniengruppe aus zehn
Linien besteht, und man sinnvollerweise die größeren
Kopplungen den o- und dem p-Proton zuordnet, muß ge-
schlossen werden, daß eines dieser Protonen eine grös-
sere Kopplungskonstante haben muß als die beiden an-
deren. Da aber die zur Klärung dieser Frage notwendi-
gen im Phenylring durch tert.-Butylgruppen substitu-

ierten Cyanformimidsäure-chloride sich als äußerst polymerisationsanfällig erwiesen, war keine Ent-scheidung möglich.

Abb. 9: ESR-Spektrum des Radikals 37cA mit theore-tischer Rekonstruktion



Auch das ESR-Spektrum des Radikals 37dA besteht aus sieben Liniengruppen, die sich jedoch im Vergleich zu dem von 37cA stärker überlagern, da der Wert a_{NO}^N größer und a_{Azom}^N kleiner wird. Neben den Phenylprotonen koppeln auch die Acetylprotonen mit.

E 1.4.2 Analyse der ESR-Spektren der N-Arylaminyloxide 37B

Die ESR-Spektren der N-Arylaminyloxide 37B sind weitaus komplizierter als die entsprechenden tert.-Butylverbindungen. Weitere Schwierigkeiten traten durch das Auftreten anderer Radikale auf, die zu einer Überlagerung der Signale führten, und bei der Berechnung des theoretischen Spektrums mit Hilfe eines Computers. Aufgrund der begrenzten Speicherkapazität führen Veränderungen der Kopplungskonstanten um weniger als ca. 0,05 Gauß zu identischen Rekonstruktionen, was sich vor allem bei linienreichen Spektren mit einigen kleinen Kopplungen bemerkbar macht. Man kann in diesen Fällen nur aufgrund der tendenziellen Änderung der Spektren eine Zuordnung der Kopplungskonstanten treffen.

So gelang etwa die Analyse des aus annähernd 150 Linien bestehende ESR-Spektrum von 37cB nicht vollständig. Mit Sicherheit ist deshalb lediglich die Kopplungskonstante a_{NO}^N bestimmbar. Versuche, das Spektrum durch Substitution der Phenylringe durch tert.-Butyl-

gruppen zu vereinfachen, schlugen ebenfalls fehl. Die entsprechenden Imidoylechloride erwiesen sich als so polymerisationsanfällig, daß sie nicht isoliert werden konnten.

Auch die vollständige Analyse des ESR-Spektrums von 37dC war nicht möglich, da durch ein anderes Radikal Überlagerung der Signale auftrat. Man erkennt jedoch deutlich die Aufspaltung in drei Liniengruppen im Abstand von 6,1 Gauß, was dem Wert a_{NO}^N entspricht.

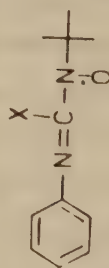
Vollständig interpretierbar war das ESR-Spektrum des Radikals 37bB. Es besteht aus drei Liniengruppen im Abstand von 8,9 Gauß, wobei jede Gruppe aus 14 Linien besteht. Die weitere Analyse des Spektrums ergibt, daß der Azomethinstickstoff und die m-Protonen des Phenylringes an der Aminyloxidgruppe gleich groß koppeln. Die o- bzw. p-Protonenkopplung hat etwa den dreifachen Wert.

Interessant ist hier ein Vergleich mit dem dreifach phenylsubstituierten Radikal 9, welches ähnliche Kopplungskonstanten hat.

$$\begin{array}{ll} a_{NO}^N = 9,8 \text{ G} & a^H = 2,6 \text{ (3)} \\ a_{Azom.}^N = 0,87 & a^H = 0,87 \text{ (2)} \end{array}$$

Trotz einer unterschiedlichen elektronischen Wirkung des Substituenten am Azomethinkohlenstoff findet man eine ähnliche Spindichteverteilung, was nur mit zusätzlichen sterischen Einflüssen erklärbar ist.

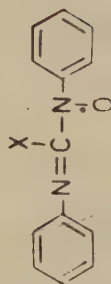
Tab.8 : Zusammenfassende Tabelle der N-tert.-Arylamidiny-N-oxide 7A mit funkt. Gruppen X am Azomethinkohlenstoff



X	$\overset{\text{N}}{\text{a}}_{\text{NO}}$	$\overset{\text{N}}{\text{a}}_{\text{Azom.}}$	$\overset{\text{N}}{\text{a}}_{\text{X}}$	$\overset{\text{H}}{\text{a}}_{\text{o,p}}$	$\overset{\text{H}}{\text{a}}_{\text{m}}$
<u>27cA</u> CN	7,35	3,85	-	0,95(2); 1,4(1)	0,45(2)
<u>27dA</u> COCH ₃	7,9	2,9	-	1,0(3)	0,48(2)
<u>4)</u> H	8,2	3,5	-	1,45(3)	0,9(2)
<u>20aA</u> NHC ₆ H ₅	10,22	2,58	0,3	0,6(3)	0,3(2)
<u>20fA</u> NHCH ₃	11,0	2,5	a)	a)	a)
<u>20cA</u> N(CH ₃) ₂	12,9	1,9	0,35	0,65(3)	0,35(2)
<u>20dA</u> N(C ₂ H ₅) ₂	12,9	1,9	a)	a)	a)
<u>20bA</u> NHC(CH ₃) ₃	14,1	1,8	0,3	0,6(3)	0,3(2)

a) Kopplung konstante konnte nicht ermittelt werden

Tab. 9 : Zusammenfassende Tabelle der N-Arylaminyloxide mit funktionellen Gruppen X am Azomethinkohlenstoff



X	ν_{NO} ^N	$\nu_{\text{Azom.}}$ ^N	$\nu_{\text{O, p, R}}$ ^H	$\nu_{\text{m, R}}$ ^H
<u>37d</u> ^{b)} <u>37e</u> COCH ₃	6,1	a)	a)	a)
<u>37e</u> CN	7,0	2,45	a)	a)
<u>37e</u> ⁴⁾ H	7,5	3,0	1,5(3)	0,75(2)
<u>37b</u> OC ₆ H ₅	8,9	0,73	2,2(3)	0,73(2)
<u>30e</u> N(C ₂ H ₅) ₂	9,65	1,2	2,45(3)	1,25(2)
<u>30b</u> NHC(CH ₃) ₃	9,93	1,3	2,35(3)	1,3(2)
<u>37e</u> CO ₂ C ₂ H ₅	10,7	0,8	2,0 (3)	0,95(2)

- a) Kopplungskonstante konnte nicht ermittelt werden
- b) Der der Aminyloxidgruppe benachbarte Phenylring ist in 4-Stellung durch eine tert.-Butylgruppe substituiert.

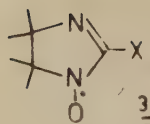
E 1.6 Vergleich der Kopplungskonstanten der Radikale 30 und 37 und Aussagen über ihre Geometrie
Wie der Vergleich der Radikale 30 und 37 (Tab. 8 u. 9) mit verschiedenen funktionellen Gruppen X am Azomethinkohlenstoff zeigt, ist auch hier in den tert.-Butylverbindungen 30A bzw. 37A das einsame Elektron stärker in die Azomethingruppe delokalisiert als in den entsprechenden N-Arylverbindungen .

Neben einem sterischen Effekt stellt man insbesondere bei räumlich wenig anspruchsvollen Gruppen X einen elektronischen Effekt fest. Dieser läßt im Fall von Elektronenacceptorsubstituenten die Spindichte am Azomethinstichstoff ansteigen, für Elektronendonorsubstituenten beobachtet man den inversen Effekt. Da in jeweils unterschiedlichem Maße beide Effekte wirksam werden, soll zunächst der sterische Einfluß auf die Spindichteverteilung dadurch ausgeschlossen werden, daß man das offenkettige System mit analogen Verbindungen vergleicht, in denen durch Ringschluß keine Verdrillung des Moleküls möglich ist.

E 1.6.1 Elektronische Substituenteneinflüsse auf die Spindichteverteilung in cyclischen Azomethinaminyloxiden

Ullman konnte an Radikalen des Typs 38²⁰⁾ zeigen, daß die Spindichteverteilung zwischen Azomethin- und Aminyloxidgruppe von der elektronischen Wirkung des

Substituenten X abhängt.

	X	a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$
	<u>38a</u> CN	8,0	4,63
	<u>38b</u> CH ₃	9,25	3,9
	<u>38c</u> C(CH ₃) ₃	9,48	3,94
	<u>38d</u> N(CH ₃) ₂	10,44	3,12

Elektronenacceptorsubstituenten am Azomethinkohlenstoff bewirken eine Erhöhung der Spindichte in der Azomethingruppe und eine Erniedrigung in der Aminyloxidgruppierung. Für Elektronendonorsubstituenten beobachtet man den inversen Effekt.

Da alle Atome des starren fünfgliedrigen Ringes annähernd in einer Ebene liegen, sollte der sterische Substituenteneinfluß von X nur von untergeordneter Bedeutung sein. Diese Annahme wird bestätigt durch den Vergleich der alkylsubstituierten Verbindungen 38b und 38c. In beiden findet man im **Gegensatz** zum offenkettigen System annähernd gleiche Spindichteverteilung.

Ullman führt den elektronischen Einfluß des Substituenten X auf eine Änderung der Bindungsordnung in der Azomethingruppe zurück. Mit Hilfe der MO-Theorie läßt sich dieser Effekt in folgender Weise beschreiben: Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons gering ist, wie am Beispiel der Formamidinyloxide gezeigt werden konnte, muß auch die Wirkung

des Substituenten X auf das HOMO relativ gering sein. Die darunter liegenden Orbitale werden hingegen stärker gestört.

Je erhöhen Elektronendonatoren die Elektronendichte in der Azomethingruppe, wodurch auf das ungepaarte Elektron im HOMO geringere Coulombkräfte wirksam werden. Die Lokalisierung in die Azomethingruppe wird verringert. Im Gegensatz dazu führt eine geringere Kernabschirmung durch Elektronen-acceptorsubstituenten zu einer Erhöhung der Spindichte am Azomethinstickstoff.

Auch in cyclischen Azomethin-aminylloxiden, in denen die Aminyloxidgruppe exocyclisch angeordnet ist, stellt man diesen elektronischen Substituenteneinfluss fest. In den u.a. von W. Weiss untersuchten Radikalen des Type 39 tritt dieser Effekt noch stärker hervor. Ersatz der Carbonylfunktion durch die Methylaminogruppe hat zur Folge, daß die Kopplungskonstante $\frac{a_N}{a_{NO}}$ auf den doppelten Wert ansteigt, während der Wert für den Azomethinstickstoff auf weniger als die Hälfte verringert wird. In Analogie zu den Ullman'schen Radikalen sollte auch hier der sterische Einfluß von X nur eine untergeordnete Bedeutung haben.

	X	a_{NO}^N	$a_{Azom.}^N$
 <u>39</u>	<u>39a</u> CO	5,6	4,9
	<u>39b</u> NCH ₃	10,2	2,1

E 1.6.2 Spindichte Verteilung und Geometrie der N-tert.-Butylaminyloxide 30A und 37A

Auch im offenkettigen Azomethinaminyloxidsystem stellt man den elektronischen Substituenteneinfluß fest, wenn er sich auch nicht so gravierend in Änderungen der Kopplungskonstanten niederschlägt. Für die sterisch wenig anspruchsvolle Cyanogruppe kann man in Analogie zu entsprechenden Alkylverbindungen Koplanarität von Azomethin- und Aminyloxidgruppe annehmen. Auch in Radikal 30fA sollte vorwiegend der elektronische Einfluß der Methylaminogruppe auf die Spindichte Verteilung wirksam werden.

Anders als in den eben diskutierten Radikalen kommt mit wachsender Raumbeanspruchung von X der sterische Substituenteneinfluß zum Tragen. Dabei weicht das Radikal dem sterischen Druck dadurch aus, daß die Aminyloxidgruppierung gegen die Azomethingruppe verdrillt, was infolge verminderter Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zu einer Verringerung des Wertes $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ führt und ein Ansteigen von a_{NO}^{N} bewirkt. Diese Annahme scheint für die sperrigen Aminosubstituenten mit Ausnahme der tert.-Butylverbindung 30bA gerechtfertigt.

Wie die Kopplungskonstanten dieses Radikals zeigen, nimmt die Spindichte am Azomethinstickstoff im Vergleich zu anderen aminosubstituierten Radikalen nur

geringfügig ab, demgegenüber wächst die Kopplungskonstante a_{NO}^{N} stark auf 14,1 Gauß an. Dieser Effekt ist meines Erachtens nicht mehr ausschließlich mit einer Verdrillung des Moleküls erklärbar; vielmehr scheint das Sauerstoffatom der Aminyloxidgruppe aus der Molekülebene herausgedrückt zu sein. Das hätte eine Erhöhung des Q_{N}^{N} -Wertes zur Folge, da der s-Anteil für das ursprüngliche p_z -Orbital wächst, und damit auch eine Vergrößerung des Wertes der Kopplungskonstanten des Aminyloxidstickstoffs. Die Delokalisierung in die Azomethingruppe wird hingegen nicht beeinflußt.

Interessant scheint weiterhin ein Vergleich der Verbindungen 7αcA mit einer Isopropylgruppe und 3OcA mit Dimethylaminogruppe am Azomethinkohlenstoff zu sein. Während aus den Kopplungskonstanten für 7αcA (S.13) auf eine ebene Molekülgeometrie geschlossen werden muß, wobei die Isopropylgruppe so angeordnet ist, daß mit dem H-Atom in der Molekülebene die geringste sterische Wechselwirkung verursacht wird, liegt bei 3OcA wahrscheinlich eine andere Geometrie vor. Wegen der Delokalisierungsmöglichkeit des freien Elektronenpaares der Aminogruppe stellt sich diese koplanar zur Azomethingruppe ein. Dadurch tritt eine stärkere Wechselwirkung zwischen Methylgruppen und dem Aminyloxidsauerstoff auf, die entweder durch Verdrillung oder Hybridisierungsänderung vermindert wird.

E 1.6.3 Spindichteverteilung und Geometrie der N-Arylaminyloxide 30 und 37

Auch für die N-Arylaminyloxide 30 und 37 findet man je nach Größe des Substituenten X eine unterschiedliche Radikalgeometrie.

Der sterisch wenig anspruchsvolle Cyanosubstituent scheint eine ebene Anordnung aller Molekülteile zuzulassen. In diesen Fällen wird der elektronische Einfluß von X voll wirksam, was zur Erhöhung der Azomethin-stickstoffkopplung führt. Substituenten X mit freien Elektronenpaaren scheinen eine andere Geometrie zu besitzen, da der Wert $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ sehr klein wird. Wahrscheinlich stellt sich X koplanar zur Azomethingruppe ein, wodurch eine wirk-
same Delokalisierung des Elektronenpaares möglich wird. Aus sterischen Gründen wird die Aminyloxidgruppierung gegen diese Ebene verdrillt, was auch die großen Protonenkopplungen im benachbarten Phenylring erklärt

Für den Fall der Esterfunktion wird der sterische Druck so groß, daß auch trotz einer starken Verdrillung des Moleküls Spannungen auftreten. Diese Beobachtung läßt sich auch am Modell machen. Deshalb kann eine Hybridisierungsänderung zum Zweck der weiteren Verminderung der Spannungen eintreten, was mit dem sehr starken Ansteigen von a_{NO}^{N} in Einklang steht.

F Zusammenfassung

1) Zur Untersuchung der Spindichtevertelung in offenkettigen Amidinyloxiden 7 wurden Imidoylechloride 4 mit N-Arylhydroxylaminen 5B-D bzw. N-tert. Butylhydroxylamin 5A umgesetzt. Nach der Oxidation wurden die entstandenen Radikale ESR-spektroskopisch vermessen.

Aufgrund der Kopplungskonstanten stellt man einen sterischen Einfluß des Substituenten R^2 am Azomethinkohlenstoff auf die Spindichtevertelung fest. In den planar gebauten N-tert. Butylamidinyloxiden 7A wird mit wachsender Raumbeanspruchung von R^2 der Phenylring an N^1 in immer stärkerem Maße verdrillt. Im Fall der besonders sperrigen Trichlormethylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom kann der sterische Druck nicht mehr allein durch eine Verdrillung kompensiert werden, sondern wahrscheinlich tritt eine Umhybridisierung innerhalb der Aminyloxidgruppe ein.

2) In der Reihe der N-Arylamidinyloxide 7B-D stellt man für sterisch wenig anspruchsvolle Reste R^2 eine ebene Molekülgeometrie fest. Beim Übergang von $R^2 = C_2H_5$ zu $R^2 = CH(CH_3)_2$ ist eine Planarität des Moleküls nicht mehr zu verwirklichen, und infolge der sterischen Wechselwirkung zwischen R^2 und R^3 wird die Aminyloxidgruppierung gegen den Rest des Moleküls verdrillt, und die Delokalisation in die Azomethingruppe nimmt ab. Die sterische Wechselwirkung zwischen R^2 und R^3 entfällt durch Verknüpfung beider Substituenten. In den Radikalen 8a und 8b stellt man sowohl für N-tert. Butyl-

als auch für N-Arylaminyloxide eine starke Delokalisation des ungepaarten Elektrons in die Azomethingruppe fest.

3) Die Spindichteverteilung in N^2 -benzamidinyl- N^1 -oxiden ist unabhängig von der Größe des Substituenten R^1 am Azomethinstickstoff. Für die N-tert. Butylaminyloxide 12A sind Azomethin- und Aminyloxidgruppe koplanar angeordnet. Beim Übergang von $R^1 = CH_3$ zu $R^1 = CH(CH_3)_2$ wird die sterische Wechselwirkung mit R^2 durch ein mehr oder weniger starkes Verdrillen des Phenylringes ausgeglichen. Für die N-Arylaminyloxide 12B stellt man eine Verdrillung der Aminyloxidgruppe gegen den Rest des Moleküls fest.

4) Nachdem durch Vergrößerung eines Restes an der Azomethingruppe dessen Einfluß auf die Spindichteverteilung untersucht worden war, war es naheliegend, beide Positionen an der N=C-Gruppierung durch relativ kleine Alkylreste zu substituieren.

Die Spindichteverteilung in den N-Arylverbindungen 13B wird vor allem durch den Substituenten am Azomethinstickstoff bestimmt. Während Radikal 22 annähernd gleiche Kopplungskonstanten wie Radikal 7aB hat (Ersatz des Protons am Azomethinkohlenstoff durch eine Methylgruppe), wird beim Ersatz des Phenylringes am Azomethinstickstoff durch ein Proton oder eine Alkylgruppe der Wert a_{NO}^N stärker verändert. Aufgrund der verringerten Delokalisierungsmöglichkeit in die Azomethingruppe wird die Spindichte in der Arylaminyloxidgruppierung erhöht. (Vgl. 23, 13aB u. 13dB)

- 5) Im Gegensatz zu den N-Arylverbindungen 13B wird die Spindichte Verteilung in den analogen N-tert.-Butylverbindungen 13A durch den Substituenten R^2 am Azomethinkohlenstoff festgelegt. Dabei führt schon der Ersatz des Wasserstoffatoms in 13cA durch eine Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom (13dA) zu einer starken Erhöhung von a_{NO}^N , was neben einem elektrophilen vor allem durch einen zusätzlichen sterischen Effekt bedingt wird. Der Übergang zu noch voluminöseren Resten R^2 verändert die Spindichte Verteilung nur unwesentlich, wie die Substitution durch die sterisch noch anspruchsvollere Isopropylgruppe zeigte.
- 6) Einführung von funktionellen Gruppen X am Azomethinkohlenstoff läßt für sterisch wenig anspruchsvolle X in erster Linie einen elektronischen Substituenteneffekt auf die Spindichte Verteilung erkennen. Dabei führen Elektronenacceptoren zu einer Erhöhung von $a_{Azom.}^N$ und einer Erniedrigung von a_{NO}^N . Für Elektronendonatoren mit freien Elektronenpaaren an X stellt man den inversen Effekt fest. Dieses Verhalten kann man mit einer Änderung der Bindungsordnung innerhalb der Azomethingruppe erklären.
- 7) Für den Fall sterisch anspruchsvoller funktioneller Gruppen X bestimmt weniger der elektronische, sondern in erster Linie der sterische Substituenteneinfluß die Spindichte Verteilung. Dieses Verhalten tritt besonders deutlich bei Radikal 30bA mit $R^3 = C(CH_3)_3$ und $X = NHC(CH_3)_3$ zutage. Der im Vergleich zu anderen Guanidinyln-N-oxiden sehr hohe Wert für a_{NO}^N ist wahrscheinlich auf eine Umhybridisierung innerhalb der Aminyloxidgruppe zurückzuführen.

G Experimenteller Teil

G 1 Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien bestimmt.

Elementaranalysen wurden durch die Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereichs Chemie der Philipps-universität Marburg ausgeführt.

Die Aufnahme der Spektren wurde mit folgenden Geräten durchgeführt:

IR: Beckmann IR-8, IR-33; Perkin-Elmer 157, 497 und 521

NMR: Varian A-60, T-60 und XL-100

MS: Atlas CH-4

ESR: Varian V 4501/A, E 9, E 12 und E 15

Die Simulation der ESR-Spektren wurde mit dem Spectro-System der Firma Varian durchgeführt.

G 2 Ausgangsverbindungen und Hilfssubstanzen

Bei allen Ausgangsprodukten mit Literaturhinweis wurde die dort angegebenen Methoden zur Darstellung benutzt.

4d N-Phenyltrichloracetimidoylchlorid ²⁴⁾

5A N-tert.-Butylhydroxylamin ²²⁾

5B N-Phenylhydroxylamin ²³⁾

5C N-4-tert. Butyl-phenylhydroxylamin ²⁴⁾

5D 3,5-Di-tert. butyl-phenylhydroxylamin ²⁵⁾

27 N-Phenylchlorformimidsäure-chlorid ²⁶⁾

34c N-Phenyl-cyanformimidsäure-chlorid ²⁷⁾

35 N-Phenyloxamidsäure-äthylester ²⁸⁾

36 α -Anilino-dichloressigsäureäthylester ²⁹⁾

34e N-Phenyl-C-carbäthoxyäthyl-formimidsäure-chlorid ³⁰⁾

34d N-Phenyl-2-oxo-propionimidsäure-chlorid ³¹⁾

Isonitrile ³²⁾

Kupfer-I-cyanid ³³⁾

G 3 Darstellung von Radikallösungen und Aufnahme
 der ESR-Spektren

a) Eine ca. 10^{-4} molare Lösung der Amidin-N-oxide in Benzol wird mit Blei-IV-oxid versetzt und etwa 5-10 Minuten geschüttelt. Wird als Oxidationsmittel alkalische Hexacyanoferrat-III-Lösung verwendet, genügt ein etwa halbminütiges Schütteln.

Nach dem Schütteln wird eine kleine Menge in ein zur Aufnahme des ESR-Spektrums geeignetes Glasrohr gegeben und die Probe durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff und Anlegen eines Ölpumpenvakuums entgast. Durch drei- bis fünfmaliges Wiederholen dieser Prozedur wird die Probe praktisch frei von Luftsauerstoff und im Vakuum abgeschmolzen.

b) Beim Verwenden von m-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel wird die etwa 10^{-4} molare Lösung des Amidins mit einer Spatelspitze Persäure versetzt und kurz geschüttelt. Wegen der Säureempfindlichkeit der meisten entstehenden Radikale wird mit konz. Sodalösung unterschichtet und die Probe wie unter a) entgast.

G 4 Darstellungsmethoden

G 4.1 Darstellung der N-Arylcarbimidoylchloride 4

Nach bekanntem Verfahren wurden Carbonsäureanilide mit einer benzolischen Phosgenlösung unter Zusatz von Triäthylamin und Eiskühlung umgesetzt. Nach dem Absugen des Aminhydrochlorids wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und die Reaktionslösung im Vakuum destilliert. Auf diese Weise konnte 4a rein erhalten werden.

C_8H_8ClN (MG 153,3) Ber. C62,56% H5,25% N9,13%

Gef. C62,44% H5,13% N9,10%

Da es sich bei 4a um eine sehr polymerisationsanfällige Verbindung handelte, wurde auf die Isolierung der Verbindungen 4b, 4c und 4e verzichtet, da hierbei stets Zersetzung auftrat.

G 4.2 Umsetzung der Imidoylchloride 4a-e mit N-Arylhydroxylaminen 5B-D

Zu einer Lösung von 1 mmol Arylhydroxylamin in trockenem Benzol werden bei Raumtemperatur etwa 1,5 mmol des Imidoylchlorids 4, gelöst in Petroläther zuge- tropft. Anschließend rührt man noch etwa 15-30 Minuten bei Zimmertemperatur und stellt das Reaktionsgemisch in den Kühlschrank, wo sich nach einiger Zeit ein Kristallbrei abscheidet. Diesen saugt man ab und wäscht mehrere Male mit Äther aus. Man erhält die leicht zersetzlichen Hydrochloride der Amidin-N-oxide 6B-D in Form weißer Kristalle mit 1 oder 2 Mol HCl.

Tabelle 10: Analytische Daten der isolierten Amidin-N-oxid-hydrochloride 6

(Substituentenschlüssel siehe Seite 5)

	Schmp. (%Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			MS b)
			C	H	N	
<u>6aA</u>	167-173° (Z) (21)	C ₂₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ O (391,4)	Ber. 61,53 Gef. 62,31	9,30 9,51	7,18 6,98	318,302
<u>6bA</u>	112-121° (Z)					
<u>6aB</u>	155-158° (Z) (33)	C ₂₂ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ O (411,4)	Ber. 64,15 Gef. 65,19	7,83 7,62	6,81 6,87	332,316 338,322
<u>6aC</u>	166-170° (Z) (55)	C ₂₆ H ₃₉ Cl ₂ N ₂ O (431,0)	Ber. 72,45 Gef. 72,83	9,12 9,13	6,50 6,12	394,378
<u>6aD</u>	208-210° (Z) (24)	C ₃₀ H ₄₇ Cl ₂ N ₂ O (487,1)	Ber. 73,79 Gef. 74,93	9,73 9,92	5,75 5,68	450,434
<u>6bC</u>	189-196° (Z) (60)	C ₁₉ H ₂₅ Cl ₂ N ₂ O (332,9)	Ber. 68,55 Gef. 68,69	7,57 7,54	8,41 8,18	296,280

Tabelle 10 (Fortsetzung) :

Schmp. (%Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			MS ^{b)} M ⁺ u. M ⁺ -16
		C	H	N	
66bB 103-109° (29)	C₂₃H₃₃ClN₂O (389,0)	Ber. 71,00 Gef. 70,87	8,55 8,46	7,20 7,18	352,336
66cC 105-126° (Z) (93)	C₂₀H₂₇ClN₂O (346,9)	Ber. 69,25 Gef. 68,71	7,85 7,86	8,08 8,10	310,294
66cD 144-152° (Z)					366 (geringe Intensität), 350

b) Die Massenspektren der Hydrochloride zeigen als Peak höchster Massenzahl die Massenpeaks M⁺ der freien Amidin-N-oxide

a) Die Substanz enthält 2 Mol HCl.

G 4.3 Umsetzung der Imidoylechloride 4a-e mit N-tert.
Butylhydroxylamin 5A

Zu einer Lösung von 1mmol N-tert. Butylhydroxylamin und 1mmol Triäthylamin in Benzol tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von etwa 1,5 mmol des Imidoylechlorids 4a-e in Petroläther. Nach einstündigem Rühren wird zunächst das abgeschiedene Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt und danach die Lösungen im Rotationsverdampfer eingeengt.

Die Amidin-N-oxide 6aA und 6bA kristallisierten aus, als in die ätherische Lösung der Amidin-N-oxide trockenes HCl-Gas eingeleitet worden war. Nach dem Auswaschen mit Äther wurde 6aA mit 2Mol HCl und 6bA mit einem HCl-Gehalt zwischen einem und zwei Mol erhalten. In beiden Fällen zeigte das Massenspektrum den Molekülpeak und den M-16-Peak der freien Amidin-N-oxide.

G 4.4 Umsetzung des N-Phenyltrichloracetimidoylchlorides 4d mit N-tert.-Butylhydroxylamin
1 mmol 4d in 20ml Benzol wird mit einer benzolischen Lösung von 2 mmol 5A versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß wird das ausgeschiedene N-tert.-Butylhydroxylaminhydrochlorid abfiltriert. Durch Oxidation der Reaktionslösung erhält man Radikal 7dA.

G 4.5 Darstellung der N-Alkylbenzimidoylchloride 10

Die Darstellung der N-Alkylbenzimidoylchloride 10 wurde in Analogie zu den bereits beschriebenen Verbindungen 10a und 10b durchgeführt,¹⁵⁾ indem N-Alkylbenzoesäureamide mit Phosphor-V-chlorid umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Verbindungen trat jedoch bei der Destillation von 10c und 10d im Vakuum Zersetzung ein, sodaß diese nicht rein erhalten werden konnten. Deshalb wurden die Lösungen von 10c und 10d weiter umgesetzt.

G 4.6 Umsetzung der N-Alkylbenzimidoylchloride 10 mit Hydroxylaminen

Zu einer Lösung von 1 mmol N-Alkylbenzimidoylchlorid 10 in trockenem Benzol wurde eine Mischung von 1 mmol tert.-Butylhydroxylamin und 1 mmol Triäthylamin in 15 ml Benzol zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde am Rotationsverdampfer eingengt, wobei dunkelrote Öle zurückblieben. Aus diesen konnten die Amidin-N-oxide 11A auch durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung nicht kristallin erhalten werden. Deshalb wurde sofort mit Oxidationsmitteln die entsprechenden Radikale erzeugt.

Im Falle der Reaktion von 10 mit N-Arylhydroxylaminen in trockenem Benzol im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur wurden als Reaktionslösung nach dem Einengen der Lösung harzige Massen erhalten. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierten 11aC und 11bC

als öliger Brei aus. Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren konnten keine analysenreinen Produkte erhalten werden.

Bei der Umsetzung der Imidoylechloride 10 mit Aminen wurde analog verfahren. Dabei konnte 12bC nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einem Benzol/Petroläthergemisch rein erhalten werden.

$C_{19}H_{25}N_2Cl$ (MG 316,89) Ber. C71,98% H7,95% N8,84%

Gef. C71,09% H7,93% N8,77%

Das MS zeigt als Peak höchster Massenzahl $M^+ = 317(m/e)$.

G 4.7 Umsetzung der Iminoester 14 mit tert.-Butylhydroxylamin 5A

1 mmol des Iminoesters 14 und 1mmol 5A werden in abs. Äthanol am Rückfluß gekocht. Die Reaktionszeit beträgt bei 14a zwei Stunden, bei 14b und 14c sechs Stunden. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt und der weiße Rückstand mit 20ml Petroläther ausgezogen, um unumgesetztes 5A zu entfernen. Dann wird abfiltriert, die weiße Kristallmasse in trockenem Äther gelöst und HCl-Gas eingeleitet. Nach einigen Stunden fällt das Hydrochlorid des Amidin-N-oxids 16aA aus (R^1 u. $R^2=H$).

$C_5H_{13}ClN_2O$ MG 152,62 Ber. C39,34% H8,58% N18,35%

Gef. C39,99% H7,70% N18,49%

NMR des freien Amidin-N-oxids: Signale der Protonen bei 1,41ppm (s), 5,9(s)ppm und 7,5ppm(s).

Die Hydrochloride der Amidin-N-oxide zersetzen sich leicht unter Abgabe von Chlorwasserstoff zu den freien

Amidin-N-oxiden, die äußerst licht- und luftempfindlich sind.

G 4.8 Umsetzung der Imidoylchloride 15 mit Aminen und Hydroxylaminen

Zu einer Lösung von 1 mmol des Imidoylchlorides in 20 ml trockenem Benzol tropft man unter Eiswasserkühlung 1mmol des N-Arylhydroxylamins bzw. Anilins oder 2 mmol des tert.-Butylhydroxylamins bzw. tert.-Butylamins in weiteren 20 ml Benzol.zu und rührt noch 15 Minuten unter Kühlung.

Beim Versuch der Isolierung der N-Arylverbindungen 16 bzw.17B tritt Zersetzung der ausgefallenen Hydrochloride ein. Die benzolischen Lösungen von 16A bzw. 17A werden filtiert und anschließend eingeengt.

Weder durch mehrtägiges Stehenlassen im Kühlschrank noch durch Einleiten von HCl-Gas konnten die Verbindungen 16A und 17A kristallin erhalten werden. Die Lösungen wurden deshalb mit Oxidationsmittel behandelt und die erhaltenen Radikale ESR-spektroskopisch vermessen.

G 4.9 Darstellung der Chlorformamidine 29

Nach bekanntem Verfahren wurden 10,0g N-Phenylchlorformimidsäurechlorid 27 in 50ml Benzol gelöst und unter Eiskühlung und Rühren 0,12 Mol des entsprechenden Amins in 20 ml Benzol zugetropft.³⁴⁾ Danach wurde etwa eine Stunde unter Kühlung und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das gebildete

Aminhydrochlorid abfiltriert. Nach dem Einengen der Lösungen wurde unter vermindertem Druck destilliert. Da sich hierbei jedoch die meisten Chlorformamidine zersetzten, wurde zur Darstellung der Hydroxyguanidine die aufgearbeitete Reaktionslösung verwendet.

G 4.10 Darstellung der Hydroxyguanidine 26A

Die benzolischen Lösungen von 29 wurden auf etwa 10ml eingengt und unter Rühren mit 0,05 Mol 5A in 10ml trockenem Benzol versetzt. Nach etwa einstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung direkt mit Blei-IV-oxid behandelt, da bei der Isolierung der Hydroxyguanidine Zersetzung eintrat.

G 4.11 Darstellung des N²-Phenyl-~~d~~-phenoxy-N¹-phenylamidin-N¹-oxids 32bB

Zu einer Lösung von 1,16g N-Phenylchlorformimidsäurephenylester (5 mmol) in Benzol wird unter Stickstoff eine Lösung von 0,55g N-Phenylhydroxylamin in 10ml Benzol getropft. Nach halbstündigem Rühren wurde die Reaktionslösung mit 10ml Petroläther versetzt und in den Kühlschrank gestellt.

Nach fünf Tagen hatte sich eine tiefbraune Masse abgeschieden, die in Benzol aufgenommen und dann säulenchromatographisch mit einem Benzol/Essigester-Gemisch 7:1 aufgetrennt wurde. Das Hydrochlorid des Amidin-N-oxids wurde in Form eines braunen Pulvers erhalten.

SF: $C_{19}H_{17}ClN_2O_2$ MG 340,83 Schmp. $134-137^{\circ}$

C,H,N-Analyse: Ber. C 68,28% H 4,87% N 7,96%

Gef. C 66,88% H 5,04% N 7,82%

NMR: Phenylprotonen bei 6,7-7,3ppm(m)

G 4.12 Umsetzung von N-Phenylacetformimidoylchlorid 34d mit tert.-Butylhydroxylamin und 4-tert.-Butylphenylhydroxylamin 5C

Zu einer Lösung von 34d in Benzol wurde eine äquimolare Lösung von tert.-Butylhydroxylamin 5A bzw. 4-tert.-Butylphenylhydroxylamin in Benzol unter Rühren getropft. Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch kurzzeitig zum Sieden erhitzt, mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt, und anschließend in den Kühlschrank gestellt. Der schmierige braune Niederschlag wurde in Benzol aufgenommen und durch säulenchromatographische Auftrennung (Benzol/Essigester=3:1) gereinigt.

Die Amidin-N-oxide bestanden aus hellbraunen, hygroskopischen Nadeln, die sich leicht an der Luft zersetzen. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich, die Substanzen elementaranalytisch zu untersuchen.

Schmp. 32dA: $104-107^{\circ}$ 32dC: $96-99^{\circ}$

IR: C=O in 32dA und 32dC bei 1660cm^{-1}

G 4.13 Umsetzung von N-Phenylcyanformimidoylchlorid 34c mit tert.-Butylhydroxylamin 5A

Zu einer Lösung von 0,84g 34c (5mmol) in 20ml Petroläther wird eine Lösung von 0,45g 5A (5mmol) in 10ml Benzol unter Kühlung getropft. Nach Entfernen des Kälte-

bades wird unter Stickstoff noch zwei Stunden gerührt und anschließend in den Kühlschrank gestellt.

Nach einigen Tagen kristallisiert das gewünschte Produkt in Form dunkelbrauner Nadeln aus. Durch Umkristallisieren aus einem Benzol/Petroläthergemisch wird es analysenrein erhalten.

SF: $C_{12}H_{15}N_3O$ MG 217,26 Schmp. 108-113°

Analyse: Ber. C 66,34% H 6,96% N 19,34%

Gef. C 66,15% H 7,03% N 19,37%

IR: CN-Absorptionsbande bei 2200cm^{-1} .

H Literaturverzeichnis

- 1) H.G. Aurich, F. Baer , Tetrahedron Letters (London), 1965, 2517
- 2) H.G. Aurich, F. Baer, Tetrahedron Letters (London) 1965, 3879
- 3) H.G. Aurich, F. Baer, Angew. Chem. 79, 1070(1967)
- 4) H.G. Aurich, Chem. Ber. 101, 1761 (1968)
- 5) H.G. Aurich, F. Baer, Chem. Ber. 101, 1761 (1968)
- 6) H.G. Aurich, H. Forster, A. Lotz und W. Weiss, Chem. Ber. 106, 2832 (1973)
- 7) H.G. Aurich, A. Lotz, W. Weiss, Chem. Ber. 106, 2845-53 (1973)
- 8) K. Fujimoto, T. Watanabe, J. Abe und K. Okawa, Chem. Ind. (London) 1971,175
- 9) A.H. Cohen, B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 95, 2061 (1973)
- 10) D.J.E. Ingram , Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance (London); Buuterworth's Scientific Publication 1958
- 11) H.M. Mc Connell , J. Am. Phys. 24,764 (1956)
- 12) A. Calder, A.R. Forrester, J.W. Ernsley, G.R. Luckhurst und R.A. Storey; Mol. Phys. 18, 481 (1970)
- 13) J.A. People und D.L. Beveridge; J. Chem. Phys. 49, 4725(1968)
- 14) W. Weiss, Diss. Marburg 1972
- 15) a: v. Pechmann Ber. 28, 2367
b: Lander, J. Chem. Soc. (London) 83, 320

- 15c) J. v. Braun, W. Pinkernelle , Chem. Ber. 67,
1219 (1934)
- d) s. a. Ann. 716, 127-34
Ber. 67, 1219 (1934)
- e) Marcal Grdinic und Viktor Hahan, J. Org. Ch.
30(7), 2381-84 (1965)
- 16) F.H. Sundam, W.E. Greth, N.R. Langermann,
J. Org. Chem. 34, (2) 292 (1969)
- 17) C.A. 54, 3297a, 69, 15490
- 18) Diss. H.G. Scharpenberg, Universität Marburg/L.,
1972
- 19) a: E. Kühle, B. Anders, E. Klaucke, H. Tarnow
und G. Zumach , Angew. Chem. 81, 18 (1969)
b: K. Itoh, A. Nozawa, I. Ishii, Organomet.
Chem. Syn. 1, 23 (1970)
- 20) E.F. Ullmann, J. Org. Chem. 35, 3623 (1970)
- 21) J. v. Braun, F. Jostes, W. Münch, Ann. 453,
113, (1927)
- 22) P.A.S. Smith, H.R. Alul, R.C. Baumgarten, J.
Am. Chem. Soc. 86, 1144 (1964)
O. Exner, B. Kakac, Collect. Czech. Chem. Comm.
28, 1656 (1963)
- 23) G.E. Utzinger, Liebigs Ann. Chem. 556, 60
- 24) H.G. Aurich, Chem. Ber. 101, 1761 (1968)
- 25) H.G. Aurich, Chem. Ber. 101, 1668 (1968)
- 26) E. Sell, K. Gierold, Chem. Ber. 7, 1228 (1874)
- 27) E. Kühle, B. Anders, E. Klaucke, H. Tarnow, G.
Zumach, Angew. Ch. 81, 18 (1969)
- 28) J.S. Pierce, J. Am. Chem. Soc. 73, 2595

- 29) H. Klinger, Chem. Ber. 8, 310 (1875)
- 30) H. Klinger, Chem. Ber. 8, 318 (1875)
- 31) Nef, Liebigs Ann. 270, 282
- 32) Walborsky, J, Org. Chem. 37, (2), 187 (1972)
 Jackson, Org. Synth. Coll. Vol. IV Wiley
 438 (1963)
 Songstad, Acta Chem. Scand. 24, 355 (1970)
- 33) H. Basset, A.S. Corast, J. Am. Chem. Soc. 125,
 1667
- 34) E. Kühle, Angew. Ch. 1969, 18
- 35) H. Hayat, B.L. Silver, J. Phys. Chem. 77, 72
 (1973)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H.G. Aurich,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit
entstand, danke ich sehr herzlich für seine
großzügige Unterstützung und das mir stets
entgegengebrachte Wohlwollen.

Lebenslauf

Am 14. Juni 1944 wurde ich als Sohn des Strumpfwirkers Rudi Lotz und dessen Ehefrau Elli, geb. Höfer, in Schlößchen/Erzgeb. geboren.

Ab Herbst 1950 besuchte ich die Grundschule in Gornau/Sachsen.

Nach unserer Flucht in die Bundesrepublik im April 1952 besuchte ich die Altstadt-Volksschule in Wedel/Holstein bis 1954 und danach die Ernst-Barlach-Mittelschule am gleichen Ort.

Nach dem Umzug nach Coesfeld/Westfalen besuchte ich die Realschule im benachbarten Billerbeck von 1957 bis Herbst 1959.

Ein Berufswechsel meines Vaters hatte einen erneuten Umzug nach Stadt Allendorf (Krs. Marburg a. d. Lahn) zur Folge. Im Frühjahr 1960 schloß ich die Mittelschule der Gesamtschule Kirchhain (Krs. Marburg) mit dem Zeugnis der Mittleren Reife ab und wechselte in das Aufbaugymnasium der gleichen Schule über. Dort legte ich im Frühjahr 1964 die Reifeprüfung ab.

Von April 1964 bis einschließlich September 1965 leistete ich meinen Wehrdienst in Kassel und Hessisch-Lichtenau ab.

Seit dem Wintersemester 1965/66 studiere ich an der Philipps-Universität Marburg Chemie.

Die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand ich im Juli 1967 und die Diplomchemiker-Hauptprüfung im Dezember 1970. Von März 1971 bis Oktober 1972 fertigte ich meine Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H.G. Aurich im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit von November 1972 bis September 1974. Am 2. Juni 1967 heiratete ich die Sekretärin Annegret Löwer, am 3. April 1968 wurde unsere Tochter Alessandra geboren.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren
Professoren und Dozenten:

Aurich, Baer, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Ebert,
Försterling, R.W. Hoffmann, Kirmse, Klamberg,
Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Reichardt, Schäfer,
G. Schmid, Schweig, Stork, Seelig, Walcher

